ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, BAUR-ZÜRICH, BENEDICKS-STOCKHOLM, BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJERRUM-KOPENHAGEN, BONHÖFFER-BERLIN, BORN-GÖTTINGEN, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-KARLSRUHE, BRÖNSTED-KOPENHAGEN, CENTNERSZWER-RIGA, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN, COEHN-GÖTTINGEN, COHEN-UTRECHT, DEBYE-LEIPZIG, EBERT-WÜRZBURG, EGGERT-LEIPZIG, EUCKEN-BRESLAU, V. EULER-STOCKHOLM, FAJANS-MÜNCHEN, FOERSTER-DRESDEN, FRANCK-GÖTTINGEN, FREUNDLICH-BERLIN, FÜRTH-PRAG, GERLACH-TÜBINGEN, H. GOLDSCHMIDT-OSLO, V. M. GOLDSCHMIDT-OSLO, GRIMM-LUDWIGSHAFEN, HABER-BERLIN, HAHN-BERLIN, V. HALBAN-FRANKFURT A. M., HANTZSCH-LEIPZIG, HENRI-ZÜRICH, HERTZ-BERLIN, HERZFELD-BALTIMORE, V. HEVESY-FREIBURG I. BR., HINSHELWOOD-OXFORD, HORSTMANN-HEIDELBERG, HUND-ROSTOCK, HÜTTIG-PRAG, JOFFÉ-LENINGRAD, KALLMANN-BERLIN, KOSSEL-KIEL, KRÜGER-GREIFSWALD, LADENBURG-BERLIN, LANDÉ-TÜBINGEN, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LONDON-BERLIN, LUTHER-DRESDEN, M[illegible]EN-LUD[illegible]EN, MECKE-BONN, MEITNER-BERLIN, MEYER-LUDWIGSHAFEN, MITTASCH-OPPAU, MOLES-MADRID, NERNST-BERLIN, PANETH-BERLIN, POLANYI-BERLIN, RIESENFELD-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHWEIG, SCHMIDT-MÜNSTER, SCHOTTKY-BERLIN, SEMENOFF-LENINGRAD, SIEGBAHN-UPSALA, SMEKAL-HALLE, SVEDBERG-UPSALA, STERN-HAMBURG, TAYLOR-PRINCETON, THIEL-MARBURG, TUBANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-ROSTOCK, V. WARTENBERG-DANZIG, WEGSCHEIDER-WIEN, WEIGERT-LEIPZIG, WINTHER-KOPENHAGEN U. ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

141. BAND, 3. HEFT

MIT 19 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1929 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben April 1929

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

A. Lottermoser und *W. Matthaes*, Über die Erstarrung von Gelatinesolen. (Mit 10 Figuren im Text) 129

M. Reinhold, Über Thermolyse fester Salze (Ludwig-Soret-Phänomen) 137

B. Bruns und *A. Frumkin*, Über den Zusammenhang zwischen der Gasbeladung und der Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle. I. (Mit 5 Figuren im Text) 141

R. Burstein und *A. Frumkin*, Über den Zusammenhang zwischen der Gasbeladung und der Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle. II. (Mit 2 Figuren im Text) 158

M. Centnerszwer, Lösungsgeschwindigkeit des Zinns und einiger Zinn-Kupferlegierungen in Säuren 167

Franz Fischer und *Kurt Peters*, Über die Einwirkungen elektrischer Entladungen auf kohlenwasserstoffhaltige Gase bei vermindertem Druck. (Mit 1 Figur im Text) 180

Karl Fredenhagen, Beiträge zur Kenntnis der elektrolytischen Lösungskräfte und des elektrolytischen Ionenzustandes. VI. Die Abweichungen vom Verdünnungsgesetz vom Standpunkt der interionischen Kräfte und von dem der Lösungskräfte. Die Absorptionsspektren starker und schwacher Elektrolyte und ihre einheitliche Deutung 195

H. Zocher und *K. Coper*, Über den Einfluß photographischer Reaktionen auf den Weigert-Effekt im Photochlorid 217

R. Burstein und *A. Frumkin*, Über das Verhalten von entgaster aktivierter Kohle gegen Elektrolyten. (Vorläufige Mitteilung) 219

Karl Fredenhagen und *Oswald Th. Krefft*, Fluor-Chlor, ein explosives Gasgemisch. (Mit 1 Figur im Text) 221

E. Berl, *K. Heise* und *K. Winnacker*, Berichtigung zu unserer Arbeit: „Beiträge zur Kenntnis der Oxydationsvorgänge von Motorbetriebstoffen“ 223

Bücherschau.

MARTIN H. FISCHER, Kolloidchemie der Wasserbindung. Bd. I. Wasserbindung in Ödemen . . . 224

Bei der Schriftleitung vom 8. März bis 1. April 1929 eingegangene Arbeiten:

E. Lange und *P. W. Crane*, Die elektrische Ladung des Silberjodids in gesättigten Silberjodidlösungen. (Mit 3 Figuren im Text.)

W. J. Müller und *K. Konopicky*, Zur Kenntnis des anodischen Verhaltens des Aluminiums. (Mit 21 Figuren im Text.)

W. Kälberer und *C. Schuster*, Beiträge zur Kenntnis des Adsorptionsvorgangs. II. (Mit 12 Figuren im Text.)

H. Freundlich, *K. Joachimsohn* und *G. Ettisch*, Über die Bedeutung der Aufnahme von Ionen durch die Kolloidteilchen bei der Elektrolytkoagulation. (Mit 2 Figuren im Text.)

M. Centnerszwer, Zur Theorie der Auflösung der Metalle und metallischer Legierungen. (Mit 2 Figuren im Text.)

Gerhard C. Schmidt und *Mechtild Keller*, Über die Zahl der sich an das Silberion anlagernden Wasser- und Alkoholmoleküle. (Mit 4 Figuren im Text.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparate, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Fortsetzung auf der dritten Seite des Umschlages

Über die Erstarrung von Gelatinesolen.

Von

A. Lottermoser und W. Matthaes[1]).

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 2. 29.)

Beim Abkühlen von Gelatinelösungen werden Wärmetönungen erkennbar.

Sehr viele Unklarheiten finden sich in der Fachliteratur über den Erstarrungsvorgang der Gelatine. Nach FREUNDLICH[2]) vollzieht sich der Übergang Sol—Gel völlig stetig. Nimmt man eine Temperatur-Zeitkurve auf, bemerkt er, so zeigt sie keine Knicke oder rasche Änderungen in der Richtung ihres Verlaufs, wie sie sich etwa in der Erstarrungskurve einer Schmelze finden. Man ist jedoch nach FREUNDLICH[3]) berechtigt, von einer Art Erstarrungspunkt zu sprechen, da die Zähigkeit-Temperaturkurve, die dem Gleichgewichtszustand entspricht, in einem gewissen Temperaturgebiet eine starke Krümmung aufweist.

Nicht in Einklang zu bringen mit dieser Ansicht sind die Untersuchungen von WINKELBLECH[4]) und COBENZL[5]). Diese Forscher beobachteten beim Erstarren von Gelatine einen augenblicklichen Stillstand des Temperaturgefälles oder sogar ein Ansteigen der Temperatur. COBENZL hat nun eine Methode angegeben, mit der es bei gleichmässigem Arbeiten möglich sein soll, den Erstarrungspunkt von Gelatine auf 0·1° genau zu bestimmen. Diese Methode besteht darin, dass man in einem Zylinder 250 cm^3 der zu prüfenden Gelatinelösung langsam unter zeitweisem Bewegen bis auf wenige Grade über den mutmasslichen Erstarrungspunkt abkühlt und nun den Zylinder unter ständigem Aufrichten und Neigen, sowie Drehen um seine Achse langsam und gleichmässig weiter abkühlt, bis das sogenannte wellige Fliessen eintritt, das man besonders gut an den Gefässwänden beobachten kann. Gleichzeitig bleibt die Temperatur entweder konstant oder steigt sogar um 0·1° oder mehr. In der Praxis misst man nun meist nicht den Erstarrungs-, sondern den Erweichungs- oder auch

[1]) Aus der Dissertation WERNER MATTHAES. Dresden 1926. [2]) FREUNDLICH, Kapillarchemie. S. 965. 1923. [3]) FREUNDLICH, Kapillarchemie. S. 969. 1923. [4]) WINKELBLECH, Z. anorgan. Chem. **19**, 1260. 1906. [5]) COBENZL, Phot. Ind. **37**, 317. 1919.

„Schmelzpunkt" des Gelatinegels. Es wird etwa die Temperatur bestimmt, bei der eine Schrotkugel von bestimmtem Gewicht durch eine Gelatineschicht von bestimmter Dicke fällt oder bei der sich ein in der erstarrten Gelatine festsitzendes Thermometer loszulösen beginnt.

Man muss das Gelatinesol mindestens als ein Zweistoffsystem auffassen. Da aber alle Mehrstoffsysteme, den Sonderfall eines eutektischen Gemisches ausgenommen, keinen Erstarrungspunkt zeigen, sondern sich die Erstarrungsvorgänge auf ein oder mehrere Temperaturintervalle erstrecken, sind die bei jeder Temperatur frei werdenden Wärmemengen nur gering. Die Haltepunkte von Metallegierungen werden deshalb meist durch Differenzenmethoden bestimmt.

Wir unternahmen nun folgende Versuche, um festzustellen, ob beim Abkühlen einer Gelatinelösung nicht doch Wärmetönungen auftreten und hofften, im zeitlichen Temperaturabfall einer Gelatinelösung Knickpunkte aufzufinden bzw. Abweichungen von der Temperatur-Zeitkurve einer entsprechenden Wassermenge festzustellen. Diese Abweichungen sollten durch Aufstellung einer Differenzenkurve besonders deutlich hervortreten.

Die verwendete Gelatine war eine reinste Delfter Emulsionsgelatine bester Qualität.

Die heisse Gelatinelösung wurde in verschiedener Konzentration in 750-cm^3-Glaskolben gefüllt, vor Luftzug geschützt in einem besonderen Raum aufgestellt, und ihr Temperaturabfall bis auf Zimmertemperatur auf 0·1° abgelesen. Ebenso wurde mit einer entsprechenden Wassermenge verfahren.

Die Bemessung dieser Wassermenge bereitete nun grosse Schwierigkeiten, da die Bedingungen der Abkühlung der Gelatinelösungen und des Wassers infolge der nicht gleichen Oberfläche und der verschiedenen Viscosität der beiden Flüssigkeiten (Konvektionsströme) doch in geringem Masse voneinander abweichen. Nimmt man das gleiche Volumen Wasser, um dieselbe abkühlende Oberfläche zu haben, so ergaben die Versuche, dass die Gelatinelösung sich langsamer abkühlt. Es wurde daher die wahrscheinlichste Wassermenge zum Vergleich herangezogen. Wie deren Abkühlungskurve gefunden wurde, wird bei Besprechung der Differenzenkurven im einzelnen näher erörtert werden.

Bei den Temperatur-Zeit-Abkühlungskurven (Fig. 1) erkennen wir deutlich eine Verlangsamung des Temperaturabfalls der Gelatinelösung (besonders an der 20%-Kurve bei etwa 32°), die eine Wärme-

tönung anzeigt. Dies wird besonders deutlich, wenn man die Wasserlinie parallel mit sich selbst so verschiebt, dass sie sich in ihrem anfänglichen Verlauf mit der Gelatinekurve deckt. Diese Verschiebung betrug hierbei 0·4°. Ein scharfer Knick bei eintretender Erstarrung ist schon deshalb nicht zu erwarten, weil bei unserer Versuchsanordnung die Abkühlung nicht gleichmässig durch die ganze Masse, sondern von der Gefässwandung her erfolgt.

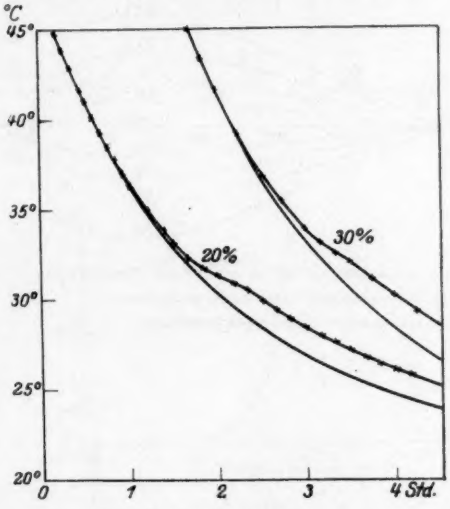

Fig. 1.

Um dieses Abweichen zwischen Lösungs- und Wasser-Abkühlungskurve nun deutlicher zum Ausdruck zu bringen, haben wir weiter diese Temperaturdifferenzen in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

Da, wie bereits erwähnt, es nicht möglich war, die Abkühlungsbedingungen beim Wasser und bei Gelatine vollkommen gleich zu gestalten, galt es, auch für die Differenzenkurven die Abkühlungskurve jener Wassermenge zu finden, die in ihrem anfänglichen Verlauf den Abkühlungsverhältnissen der Gelatinelösung entspricht. Daher wurde folgende Korrektur angewendet.

Die Temperaturdifferenzen, die sich beim Abkühlen der Wassermenge V_0 und der Wassermengen V_1, V_2, $V_3 \ldots V_8$ (Fig. 2) ergeben, werden über der jeweiligen Temperatur von V_0 aufgetragen. Jene Wasserlinie, die sich in ihrem anfänglichen Verlauf am besten der

unkorrigierten Temperaturdifferenzenkurve anschmiegt, wählten wir als Nullinie und bezogen nunmehr die Abstände der unkorrigierten Differenzenkurve von der gewählten Wasserkurve auf diese nun als Nullinie gezeichnete Wasserkurve (Fig. 3). Trotz dieser Korrektur treten, wie aus den Diagrammen zu ersehen ist, Versuchsfehler auf, die auf der noch etwas rohen Versuchsmethodik beruhen mögen.

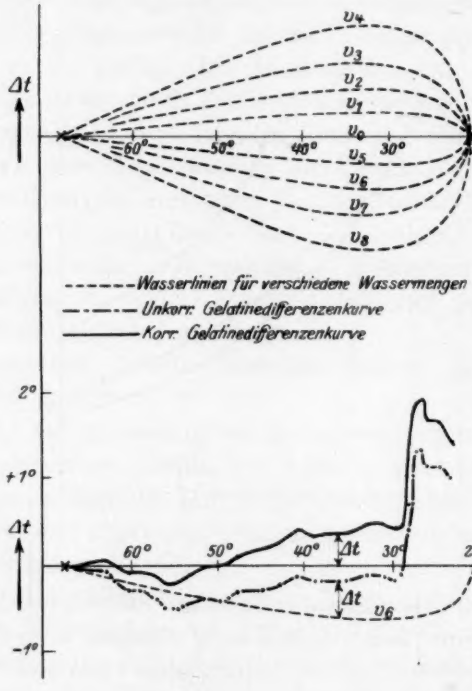

Fig. 2.

Fig. 3.

Die Fig. 4 bis 8 zeigen, dass wir zu unterscheiden haben zwischen mässig konzentrierten und hoch konzentrierten Gelatinelösungen. Die Abkühlungskurven der mässig konzentrierten Lösungen (10%, 20%, 30%) verlaufen so, dass zunächst von einer gewissen Temperatur ab eine geringe Abweichung zu beobachten ist (Voranstieg), während dann ein plötzlicher Anstieg (Hauptanstieg) einsetzt. Je konzentrierter die Gelatinelösungen sind, um so mehr scheinen Vor- und Hauptanstieg ineinander überzugehen, bis bei 60%iger Gelatinelösung überhaupt keine Unstetigkeit der Abkühlungskurve zu beobachten ist. Die hohe Viscosität oder Hysteresiserscheinungen können die Ursache dafür sein,

dass keine Unstetigkeit der Abkühlungskurve mehr auftritt. Aus den Kurven ergibt sich folgendes:

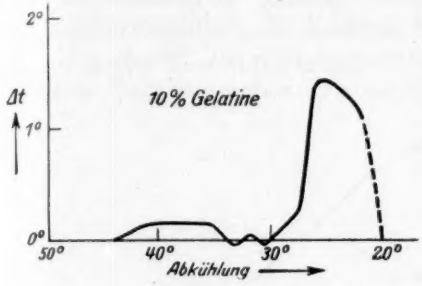

Fig. 4.

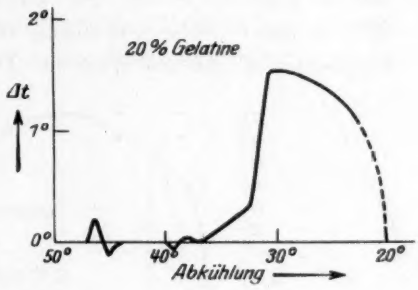

Fig. 5.

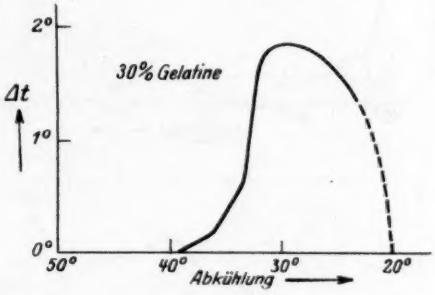

Fig. 6.

10% Gelatine:

Beginn des Voranstiegs.	31°
Hauptanstieg zwischen	26° bis 27°
Gesamtanstieg	1·4°

20% Gelatine:

Beginn des Voranstiegs.	36°
Hauptanstieg zwischen	30·5° bis 32°
Gesamtanstieg	1·55°

30% Gelatine:

Beginn des Voranstiegs.	38°
Hauptanstieg zwischen	32° bis 33·5°
Gesamtanstieg	1·8°

60% Gelatine:

Es wurden zwei Differenzenkurven aufgenommen; bei keiner derselben konnte jedoch ein plötzlicher Anstieg festgestellt werden (Fig. 7 und 8). Die Abkühlung der Gelatinelösung erfolgte bedeutend langsamer als die des Wassers. Die Temperaturdifferenz betrug gegen

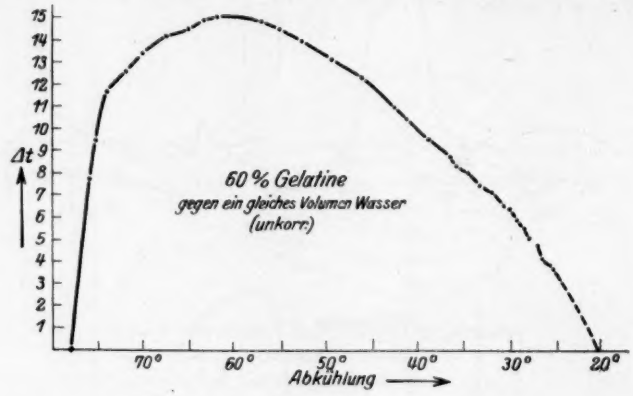

Fig. 7.

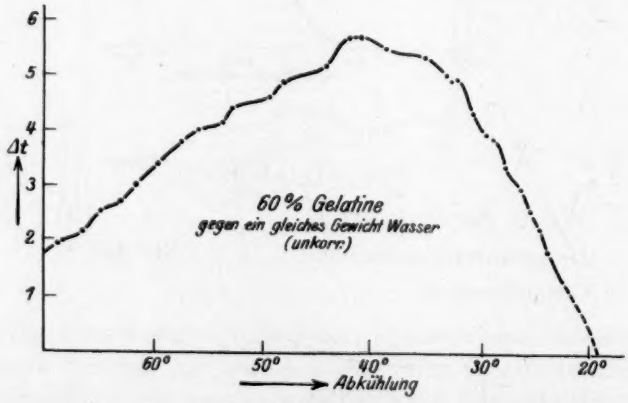

Fig. 8.

das gleiche Volumen Wasser im Maximum 15° (Anfangstemperatur 78°), gegen das gleiche Gewicht Wasser im Maximum 6° (Anfangstemperatur 100°).

Durch die Notwendigkeit, die Wasserabkühlungskurven verschieben zu müssen, büssen naturgemäss auch die Abkühlungskurven der Gelatinelösungen an Genauigkeit ein. Eine starke Abweichung

der letzteren von den ersten ist aber sicher erwiesen und ist aus den Differenzenkurven besonders gut zu ersehen.

Es wurden noch Versuche über das Erstarren von Kaliumpalmitatlösungen ausgeführt. Auch hier trat ein deutliches Erstarrungsintervall auf (Fig. 9 und 10). Das hierzu verwendete Kaliumpalmitat war ein reinstes Kahlbaumsches Produkt[1]).

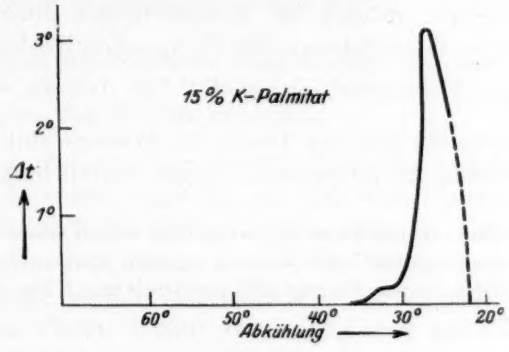

Fig. 9.

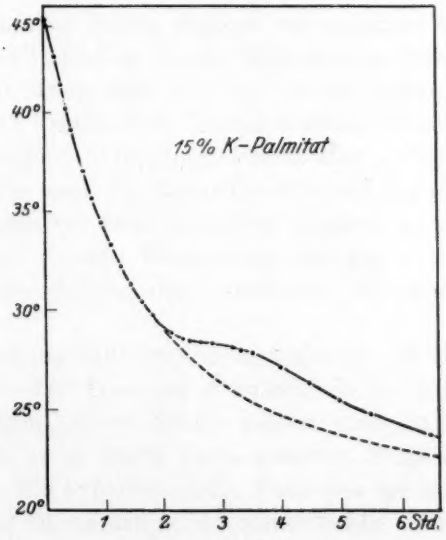

Fig. 10.

[1]) Neuerdings ist eine Arbeit von Martin H. Fischer (Kolloid-Ztschr. 46, 359. 1928) über die Erstarrung von Seifenlösungen erschienen, die im Verlauf der Hauptversammlung 1928 der Kolloidgesellschaft vorgetragen wurde. Unsere Befunde an

Zusammenfassung.

Das System Wasser—Gelatine erleidet beim Erstarren Umwandlungen, wie aus den hierbei durch Temperatur-Zeit-Abkühlungskurven und Differenzkurven beobachteten Wärmetönungen hervorgeht. Man kann wohl annehmen, dass dies für alle temperatur-reversiblen Kolloide gilt.

Diese Versuche wurden im Wintersemester 1925 bis 1926 im Laboratorium für Kolloidchemie der Technischen Hochschule Dresden ausgeführt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für ihre Unterstützung zu besonderem Danke verpflichtet.

Seifenlösungen stimmen mit denen Fischers vollkommen überein, nur sind wir darüber hinaus auch bei Gelatinelösungen zu analogen Kurven gelangt, im Gegensatz zu den Befunden der von Fischer zitierten Arbeit von J. Frank (Kolloidchem. Beih. 4, 195. 1913).

Über Thermolyse fester Salze (Ludwig-Soret-Phänomen).

Von

H. Reinhold.

(Eingegangen am 9. 3. 29.)

Im Anschluss an thermoelektrische Untersuchungen fester Salze werden thermolytische Versuche mit *CuJ—AgJ*-Mischkristallen mitgeteilt, die zu einer Konzentrationsänderung von etwa 15 Molprozent führen.

In einer vorhergehenden Arbeit[1]) über Thermokräfte in festen elektrolytisch leitenden Salzen ist mit Hilfe eines thermodynamischen Verfahrens der Nachweis geführt worden, dass in homogenen festen Elektrolyten Thermokräfte auftreten, die durch das Temperaturgefälle verursacht werden (thermoelektrischer Homogeneffekt). Die Existenz dieses Effekts konnte inzwischen auch auf direktem Wege nachgewiesen werden, worüber in Kürze berichtet werden soll. Es wurde festgestellt, dass in kationisch leitenden Salzen der positive, in anionisch leitenden Salzen dagegen der negative thermoelektrische Strom in gleicher Richtung wie der Wärmestrom fliesst. Die Thermoketten sind also, wenn man von den an den Berührungsstellen verschiedener Leiter lokalisierten Thermokräften (Heterogeneffekte) absieht, als heterotherme Konzentrationsketten aufzufassen, in denen bei Kurzschluss je nach der Natur des elektrolytischen Leitvermögens der Salze ein positiver bzw. negativer Ionenstrom vom heissen zum kalten Pol fliesst — eine Vorstellung, die, wie es scheint, auch zur quantitativen Berechnung der homogenen Thermokräfte verwertet werden kann.

Im Temperaturgefälle wirken also Kräfte auf die Ionen ein, die sie von Stellen hoher Temperatur zu solchen tieferer Temperatur zu bewegen vermögen. Diese Kräfte müssen auch dann wirksam sein, wenn die Kette nicht durch einen äusseren Schliessungskreis kurzgeschlossen ist. Ein experimenteller Nachweis der dadurch bedingten Ionenwanderung ist natürlich bei einheitlichen festen Salzen ausgeschlossen. Bei Mischkristallen dagegen sollte ein Effekt feststellbar sein, sofern nur die Kräfte, die auf die verschiedenen beweglichen Ionen ausgeübt werden, verschieden gross sind oder je nach der

[1]) Reinhold, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **171**, 181. 1928.

	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Gewichtsänderung	Gewicht nach dem Versuch	Gewichtsänderung
	Versuch 1			Versuch 2	
Temperatur °C	325°			210°	
(*AgJ*, *CuJ*) Zylinder I	2·0100	2·0258	+ 0·0158	1·9600	— 0·0500
(*AgJ*, *CuJ*) „ II	2·4742	2·4952	+ 0·0210	2·4700	— 0·0042
(*AgJ*, *CuJ*) „ III	3·4635	3·4924	+ 0·0289	3·4882	+ 0·0247
(*AgJ*, *CuJ*) „ IV	2·4151	2·4032	— 0·0119	2·4298	+ 0·0147
(*AgJ*, *CuJ*) „ V	2·2052	2·1514	— 0·0538	2·2194	+ 0·0142
Temperatur °C	210°			325°	

Ionenart in verschiedener Weise wirksam werden. Es muss dann, wie bei Lösungen, das LUDWIG-SORET-Phänomen auftreten, das in einer Konzentrationsänderung der Lösung (Thermolyse) längs des Temperaturgefälles besteht[1]). Da durch die Arbeiten TUBANDT's[2]) und seiner Mitarbeiter eine ganze Anzahl von festen Salzen bzw. Mischkristallen mit hoher Ionenbeweglichkeit (insbesondere die Haloide, Sulfide, Selenide und Telluride des Silbers und Kupfers und ihre Mischkristalle) bekannt geworden ist, so ist vorauszusehen, dass der Effekt, wenn er vorhanden ist, an diesem Material nach verhältnismässig kurzer Versuchsdauer nachzuweisen sein muss.

Es wurde folgende Versuchsreihe durchgeführt: Eine Anzahl von Salzzylindern, bestehend aus einem Gemisch von etwa 25 Molprozent *CuJ* und 75 Molprozent *AgJ*, wurden mit ihren Endflächen (etwa 1 cm²) aneinander gepresst und bei 250° in reinster Stickstoffatmosphäre so lange getempert, bis die einzelnen Zylinder bei wiederholtem Erhitzen keine durch Ionendiffusion bewirkte Gewichtsänderung mehr erfuhren, die Homogenisierung der Mischkristalle also beendet war. Sodann wurde das etwa 3 cm hohe System in der Weise erhitzt, dass sich eine maximale Temperaturdifferenz von etwa 100° bis 120° ausbildete. Die Erhitzungsdauer betrug 4 Tage. Nach dem Versuch konnten bei sämtlichen Mischkristallzylindern deutliche Gewichtsänderungen festgestellt werden. Es haben, wie die Tabelle zeigt, die auf höherer Tem-

[1]) Die ersten Untersuchungen über Thermolyse fester Stoffe mit geringer innerer Diffusion (Borsäure- und Silicatgläser, Mischkristalle von Dibenzyl und Azobenzol) sind auf Veranlassung TAMMANNS von H. WESSEL (Z. physikal. Chem. 87, 215. 1914) durchgeführt worden. [2]) Siehe TUBANDT, REINHOLD und JOST, Z. anorgan. Chem. 177, 253. 1928.

Gewicht nach dem Versuch	Gewichtsänderung	Molprozent *CuJ*			Konzentrationsänderung		
Versuch 3		Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
300°		325°	210°	300°	325°	210°	300°
2·0106	+ 0·0006	20·93	37·47	25	— 4·07	+12·47	0
2·4740	— 0·0002	20·61	25·76	25	— 4·39	+ 0·76	0
3·4640	+ 0·0005	20·70	21·30	25	— 4·30	— 3·70	0
2·4138	— 0·0013	27·36	21·83	25	+ 2·36	— 3·17	0
2·2049	— 0·0003	37·18	21·65	25	+12·18	— 3·35	0
300°		210°	325°	300°	210°	325°	300°

peratur befindlichen Zylinder an Gewicht zugenommen, während die kälteren Zylinder um den gleichen Betrag leichter geworden sind. Das Gesamtgewicht der Zylinder ist unverändert geblieben. Durch wiederholtes Erhitzen wurde festgestellt, dass der Endzustand nach 4 Tagen bereits erreicht ist. Es wurden dann die gleichen Zylinder in derselben Reihenfolge wie vorher, zusammengepresst und der Versuch bei den gleichen Temperaturen und gleicher Temperaturdifferenz an den Enden des Systems in der Weise wiederholt, dass die vorher auf der tieferen Temperatur befindlichen Zylinder auf die höhere Temperatur erhitzt wurden und umgekehrt. Nach weiteren 4 Tagen zeigten nun die Zylinder (siehe Tabelle, Versuch Nr. 2) eine Gewichtsänderung in umgekehrtem Sinne wie beim ersten Versuch. Diese Umkehrung des Effekts konnte durch Vertauschen der Temperaturen mehrmals wiederholt werden. Es wurde schliesslich das System wieder längere Zeit isotherm erhitzt, wodurch die einzelnen Zylinder ihr ursprüngliches Gewicht wieder annahmen (siehe Versuch Nr. 3).

Die beobachteten Erscheinungen werden in folgender Weise gedeutet: Die Gewichtsänderungen der einzelnen Zylinder werden durch Ionenaustausch der beiden allein beweglichen Kationen des Mischkristalls hervorgerufen, der wie bei gewöhnlicher Diffusion[1]) in äquivalentem Mengenverhältnis erfolgt. Gewichtsabnahme bedeutet, dass *Ag*-Ionen durch *Cu*-Ionen ersetzt worden sind, Gewichtszunahme ist durch den umgekehrten Vorgang veranlasst. Es sind also während des Erhitzens jeweils *Cu*-Ionen mit dem Temperaturgefälle, *Ag*-Ionen gegen das Temperaturgefälle gewandert, so dass die auf höherer Tem-

[1]) Tubandt, Reinhold und Jost, loc. cit.

peratur befindlichen Mischkristallzylinder silberreicher, die kälteren Zylinder kupferreicher geworden sind.

Da der Ionenaustausch sich nach äquivalentem Mengenverhältnis vollzieht, so kann man den thermolytischen Effekt bzw. die Konzentrationsänderung der einzelnen Zylinder nach der Gleichung[1])

$$m_{Cu} = d\frac{Cu}{Ag - Cu}; \quad m_{Ag} = d\frac{Ag}{Ag - Cu}$$

(d = Gewichtsänderung der Salzzylinder, m = Gewichtsmenge der durch die Zylindergrenzen diffundierten Ionen) auch quantitativ bestimmen, ohne dass eine die Zylinder zerstörende Analyse erforderlich wäre. Da ferner die ursprüngliche Konzentration der Mischkristalle bekannt ist, so kann man nun auch die Konzentration der Zylinder nach jedem einzelnen Versuch berechnen (siehe Tabelle). Es zeigt sich, dass die Thermolyse zu ganz erheblichen Konzentrationsänderungen führt. Bei einer Temperaturdifferenz von etwa 120° und einer Mischkristallkonzentration von ursprünglich 25 Molprozent *CuJ* beträgt der erreichte Konzentrationsunterschied mehr als 15 Molprozent.

Die Mischkristalle der Silber- und Kupfersalze mit ihren abnorm hohen Ionenbeweglichkeiten sind also zur systematischen Untersuchung des Effekts ganz besonders gut geeignet. Schon jetzt lässt sich aus den hier mitgeteilten, unter noch nicht genügend definierten Versuchsbedingungen durchgeführten Versuchen der Schluss ziehen, dass im Mischkristall die Einwirkung der im Temperaturgefälle vorhandenen Kräfte auf die *Cu*-Ionen grösser ist als die auf die *Ag*-Ionen, eine Folgerung, die auch durch die quantitative Bestimmung der homogenen Thermokraft im *CuJ* und *AgJ*[2]) experimentell geprüft werden kann.

[1]) Tubandt, Reinhold und Jost, loc. cit. [2]) Die homogene Thermokraft des Jodsilbers ist bereits bekannt (Reinhold, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **171**, 181. 1928), die des Kupferjodürs wird zur Zeit untersucht.

Halle, Physikal.-chem. Laborat. d. Chem. Instituts d. Universität.

Über den Zusammenhang zwischen der Gasbeladung und der Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle. I.

Von

B. Bruns und A. Frumkin.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 2. 29.)

Aktivierte Kohle als Gaselektrode. Versuche über die Adsorption von Säuren und Alkalien in Gegenwart von Luft und Wasserstoff durch aktivierte Kohle, die wechselnde Mengen von *Pt* enthält. Einfluss der Konzentration des *Pt*. Einfluss der Natur der Säure. Elektrochemische Theorie der Adsorption von Elektrolyten durch Kohle.

Einleitung.

BARTELL und MILLER[1]) und MILLER[2]) zeigten in einer Reihe von Abhandlungen, dass aschefreie, bei hoher Temperatur aktivierte Kohle intensiv Säuren adsorbiert, aber keine starken anorganischen Basen aufnimmt. Auch aus einer neutralen Salzlösung, z. B. *NaCl*, adsorbiert aktivierte Kohle von dieser Beschaffenheit Säure, so dass die Lösung nach der Adsorption alkalisch wird.

Die interessanten Beobachtungen von BARTELL und MILLER wurden durch die Arbeiten von OGAWA[3]), SCHILOW und TSCHMUTOW[4]) und insbesondere durch die von KOLTHOFF[5]) bestätigt und erweitert. BARTELL und MILLER, KOLTHOFF und SCHILOW und TSCHMUTOW haben auch versucht, eine theoretische Behandlung dieser Erscheinungen zu geben. Wir glauben, dass keine von diesen Theorien die Gesamtheit der in den zitierten Abhandlungen beschriebenen Erscheinungen erklären kann, möchten aber von ihrer Diskussion hier absehen, da, wie aus dem Inhalte dieser und der nächsten Veröffentlichungen hervorgeht, für den Verlauf der Adsorption von Elektrolyten durch Kohle ein Faktor massgebend ist, welcher in den zitierten Arbeiten nicht berücksichtigt wurde. Dieser Faktor ist die Sauerstoff- bzw. Wasserstoff-

[1]) BARTELL und MILLER, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 1866. 1922. **45**, 1100. 1923. [2]) MILLER, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 1150. 1924. **47**, 1270. 1925. J. physic. Chem. **30**, 1031, 1062. 1926. **31**, 1197. 1927. Coll. Symp. Mon. **5**, 55. 1928. MILLER und BARDEMER, J. physic. Chem. **32**, 829. 1928. [3]) OGAWA, Biochem. Ztschr. **161**, 275. 1925. **172**, 279. 1926. [4]) SCHILOW und TSCHMUTOW, Z. physikal. Chem. **133**, 188. 1928. DUBININ, Z. physikal. Chem. **135**, 29. 1928. TSCHEPELEWETZKI, Z. physikal. Chem. **136**, 34. 1928. [5]) KOLTHOFF, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 549. 1927.

beladung der Kohle, auf deren Bedeutung zuerst FRUMKIN und DONDE[1]) hingewiesen haben. Nachdem FRUMKIN und OBRUTSCHEWA[2]) gezeigt haben, dass mit H_2 gesättigtes *Pt*-Mohr in eine neutrale Lösung Wasserstoffionen sendet, sich dabei negativ aufladet und Kationen des Neutralsalzes anzieht, also Basen hydrolytisch adsorbiert, versuchten FRUMKIN und DONDE diese elektrochemische Theorie der hydrolytischen Adsorption auch für den Fall von Kohle zu begründen. Vom Standpunkte dieser Theorie verhält sich aktivierte Kohle wie eine Gaselektrode, welche in Berührung mit der Lösung ein bestimmtes Potential annimmt, dessen Grösse von der Natur der Gasbeladung der Kohle und vom p_H der Lösung abhängt, und zwar verhält sich Kohle in Gegenwart von Luft oder Sauerstoff wie eine Sauerstoffelektrode oder, was auf dasselbe hinausläuft, wie eine Wasserstoffelektrode mit sehr kleinem Lösungsdrucke. Mit einer neutralen Lösung in Berührung gebracht, sendet die Kohle unter diesen Umständen in die Lösung OH'-Ionen (oder nimmt aus der Lösung H'-Ionen auf) und ladet sich positiv. Die positiven Ladungen der Kohlenoberfläche ziehen Anionen an, so dass im ganzen aus der Lösung Säure verschwindet und diese alkalisch wird. Die Grösse der hydrolytischen Adsorption wird von diesem Standpunkte durch den Endwert des p_H der Lösung und durch die Totalionenkonzentration der Lösung bestimmt. Bei höherer Totalionenkonzentration entspricht nämlich einem gegebenen Werte der Potentialdifferenz eine grössere Ladungsdichte der Kohlenoberfläche[3]) und folglich eine stärkere Adsorption der Säure. Soviel uns bekannt ist, hat niemand bis jetzt versucht, einen Zusammenhang zwischen dem Elektrodenpotential der Kohle und ihrer Fähigkeit, Elektrolyte zu adsorbieren, aufzustellen, aber die Feststellung, dass die Kohle als eine O_2-Elektrode funktionieren kann, ist durchaus nicht neu. Insbesondere sei in dieser Hinsicht auf die Arbeit von v. NARAY-SZABO[4]) verwiesen. Letzterer nimmt an, auf die Untersuchungen von LOWRY und HULETT[5]) und von READ und WHEELER[6]) fussend, dass ein Teil des Sauerstoffs sich auf der Kohlenoberfläche

[1]) FRUMKIN und DONDE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 1816. 1927. [2]) FRUMKIN und OBRUTSCHEWA, Z. anorgan. Chem. **158**, 84. 1926. Wie wir später fanden, sind ähnliche Ansichten für den Fall von *Pt*-Solen bereits von BILLITZER (Z. physikal. Chem. **45**, 319. 1903) ausgesprochen worden. [3]) Vgl. STERN, Z. Elektrochem. **30**, 508. 1924. [4]) v. NARAY-SZABO, Z. Elektrochem. **30**, 508. 1924. [5]) LOWRY und HULETT, J. Amer. Chem. Soc. **42**, 1408. 1920. [6]) READ und WHEELER, J. Chem. Soc. London **101**, 833. 1912. **103**, 461. 1913.

in Form einer Verbindung C_xO befindet, welche OH'-Ionen in die Lösung nach dem Schema

$$C_xO + H_2O \rightarrow C_x + 2OH' + 2\oplus$$

senden kann.

v. NARAY-SZABO fand für eine Kohlenelektrode (poröses Kohlenrohr, durch welches O_2 durchgepresst wird) ε_H gleich 0·827 in 2 norm. H_2SO_4 und gleich 0·204 in 15% $NaOH$. Wurde die Kohlenelektrode mit Platin überzogen, so stieg das Potential in Schwefelsäure bis 0·963. Die Existenz einer Verbindung vom C_xO-Typus wird weiterhin durch den ausserordentlich hohen Wert der Adsorptionswärme von kleinen Mengen von O_2 an Kohle bestätigt[1]). GARNER und MC KIE, die die Abhängigkeit der freigemachten Wärmemenge von der adsorbierten O_2-Menge und von der Zeit untersucht haben, kommen zu dem Schlusse, dass die adsorbierten O_2-Moleküle einige Zeit auf der Kohlenoberfläche in einem Zustande höherer Aktivität verweilen, welche dann verschwindet. Beim Erwärmen werden die C_xO-Komplexe zersetzt, wobei CO und CO_2 frei werden; die Zersetzung wird durch die Anwesenheit von Alkalicarbonaten stark beschleunigt[2]).

Nach WARD und RIDEAL[3]) ist die Geschwindigkeit der Autoxydation der Kohle der Grösse des Anteils der Kohlenoberfläche proportional, welcher die hohen Werte der Adsorptionswärmen ergibt; experimentelle Daten, aus denen man auf eine ähnliche Beziehung auch für den Fall der elektromotorischen Aktivität der mit O_2 beladenen Kohle schliessen könnte, sind nicht bekannt, aber a priori ist ein Zusammenhang dieser Art wohl sehr wahrscheinlich.

Das elektromotorische Verhalten von Kohle in einer H_2-Atmosphäre scheint viel weniger untersucht zu sein. SCHMIDT[4]) schlug vor, mit Pt überzogene Kohleelektroden als technische Gaselektroden zu verwenden. — Um die Theorie, nach der die hydrolytische Adsorption an Kohle nur eine Folge der Ausbildung einer bestimmten Potentialdifferenz zwischen Kohle und Lösung ist, zu prüfen, stellten FRUMKIN und DONDE folgende Versuche an. Sie führten in eine aktivierte Kohle kleine Mengen Pt ein (siehe weiter unten) und bekamen eine Kohle,

---

[1]) BLENCH und GARNER, J. Chem. Soc. London **125**, 1288. 1924. KEYES und MARSCHALL, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 156. 1927. GARNER und MC KIE, J. Chem. Soc. London **131**, 2451. 1927. MC KIE, J. Chem. Soc. London **133**, 2870. 1928. [2]) TAYLOR und NEVILLE, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 2055. 1921. [3]) WARD und RIDEAL, J. Chem. Soc. London **131**, 3117. 1927. [4]) SCHMIDT, Die Diffusionsgaselektrode. Stuttgart 1923.

die ganz wie die Kohle von BARTELL und MILLER unter gewöhnlichen Bedingungen aus einer neutralen Salzlösung Säure adsorbiert. Stellt man aber mit derselben Kohle einen Adsorptionsversuch in einer H_2-Atmosphäre an, so beobachtet man eine Umkehr des Ladungssinnes: die Kohle adsorbiert jetzt nicht mehr Säure, sondern Alkali. Mit anderen Worten, die Kohle, welche Spuren von *Pt* enthält, verhält sich in einer H_2-Atmosphäre wie eine Wasserstoffelektrode, welche in die Lösung $H^{\cdot}$-Ionen sendet, sich dabei negativ auflädet und Kationen anzieht.

Die vorliegende Abhandlung ist dem Studium der Adsorptionseigenschaften von Kohlen mit wechselndem *Pt*-Gehalte gewidmet[1]).

Um Missverständnissen vorzubeugen, möchten wir noch hervorheben, dass die hier gegebene Theorie selbstverständlich nicht auf alle Fälle von hydrolytischer Adsorption angewendet werden kann. Enthält ein unlöslicher fester Körper Gruppen, die $H^{\cdot}$- oder OH'-Ionen abspalten können (z. B. Silicagel, MnO_2[2]), oxydiertes Siloxen[3]), auch zahlreiche organische Adsorbenzien), so ist dadurch die Möglichkeit einer hydrolytischen Adsorption an dessen Oberfläche schon gegeben. Auch eine spezifische Adsorbierbarkeit von OH'-Ionen kann eine hydrolytische Adsorption verursachen und dieses scheint der Grund für die hydrolytische Adsorption von *Hg*-Salzen an einer stark positiv geladenen *Hg*-Oberfläche zu sein[4]). Wir möchten noch den interessanten Fall von $BaSO_4$ nicht unerwähnt lassen, wenngleich dessen Mechanismus uns nicht ganz klar erscheint. Wird nämlich $BaSO_4$ in Gegenwart eines K_2SO_4-Überschusses aus einer neutralen Lösung gefällt, so ziehen die negativen Ladungen des Niederschlages $H^{\cdot}$-Ionen aus der Lösung an, so dass diese alkalisch wird[5]). Mit einem mit $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen positiv aufgeladenen Niederschlage beobachtet man dagegen die umgekehrte Erscheinung. — Die Anwendung unserer Theorie soll zu-

[1]) Über das elektrokinetische Verhalten dieser Kohlen vgl. BACH-NIKOLAJEWA und FRUMKIN, Kolloid-Ztschr. **46**, 89. 1928. [2]) Vgl. insbesondere MUKHERJEE, Quart. Journ. Ind. Chem. Soc. **2**, 191. 1925. [3]) KAUTSKY und BLINOFF, Z. physikal. Chem. **139**, 497. 1928. [4]) Vgl. PATRICK und BACHMAN, J. physic. Chem. **30**, 134. 1926. FRUMKIN, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **7**, 255. 1928. Auch ZSIGMONDY, Kolloidchemie. 2. Teil. S. 8. 1927. [5]) MUKHERJEE, loc. cit. MUKHERJEE und BASU, Quart. Journ. Ind. Chem. Soc. **3**, 371. 1926. MATTSON, J. physic. Chem. **32**, 1546. 1928. PINKUS und Mlle. DE BROUKÈRE, J. chim. phys. **25**, 605. 1928, die regelrechte Adsorptionsversuche mit $BaSO_4$ und Elektrolyten angestellt haben, fanden allerdings keine hydrolytische, sondern eine äquivalente Adsorption.

nächst ausdrücklich auf die Fälle beschränkt werden, für welche der Einfluss der Gasbeladung auf die Potentialdifferenz experimentell sichergestellt ist.

Experimenteller Teil.

Kohle. Saccharose von Kahlbaum „für kalorimetrische Zwecke" wurde in einer möglichst kleinen Menge Leitfähigkeitswasser gelöst, die Lösung filtriert und mit Alkohol gefällt. Diese Operation wurde zweimal wiederholt. Das gereinigte Produkt, welches 0·001 bis 0·002% Asche enthielt, wurde in Portionen von 70 bis 100 g in einer Platinschale auf einem elektrischen Ofen verkohlt. Wenn es darauf ankam, sicher zu sein, dass die Kohle keine Spuren von *Pt* enthält, wurde die Verkohlung in einer Quarzschale ausgeführt. Die Kohle wurde dann 4 bis 5 Stunden mit Kohlensäure bei etwa 1100° aktiviert. Um ein möglichst gleichmässiges Produkt zu erhalten, wurde diese Operation in einem eigens für diesen Zweck konstruierten Ofen ausgeführt. Ein 90 cm langes Rohr aus Berliner Hartporzellan, welches ein erweitertes Mittelstück hatte (Fig. 1), wurde mit Hilfe eines Elektromotors um

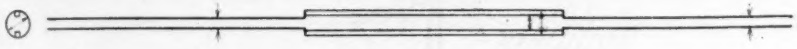

Fig. 1.

seine Längsachse langsam rotiert, so dass die Kohle ständig intensiv durchgerührt wurde. Das weitere Mittelstück hatte seiner ganzen Länge nach zwei Rillen, welche das Gleiten der Kohle an den Rohrwänden verhinderten. Die Heizung des Rohres erfolgte mittels eines HEREAUSschen Ofens mit Platinwicklung. Die Ausbeute an aktivierter Kohle betrug etwa 60%. Das Endprodukt enthielt etwa 0·01 bis 0·02% Asche. Nach der Aktivierung wurde es noch 2 Stunden in einem H_2-Strome bei 1000° geglüht (über die Bedeutung dieser Operation siehe die zweite Veröffentlichung dieser Folge). Sollte die Kohle *Pt* enthalten, so wurde sie unter Umrühren in eine Lösung von $PtCl_4$ eingeführt, die Lösung zur Trockne eingedampft und die Kohle dann, wie oben angegeben, im H_2-Strome ausgeglüht, wobei sämtliche Salzsäure entfernt wird (siehe Teil II).

Aktivierte Kohle (insbesondere nach Einführung von *Pt*) ist stark autoxydierbar und der Autoxydationsprozess beeinflusst die Adsorptionseigenschaften der Kohle. Diese darf deshalb nicht in Berührung mit Luft aufbewahrt werden. Um vergleichbare Resultate zu be-

kommen, wurde die Kohle nach dem Erkalten im H_2-Strome in Ampeln abgewogen, diese dann evakuiert, bei 350 bis 400° mit H_2 mehrmals ausgespült und abgeschmolzen. Vor jedem Adsorptionsversuche wurde eine Ampel geöffnet und die Kohle in das Adsorptionsgefäss geschüttet. Die Kohle hatte dabei Gelegenheit, mit Luft in Berührung zu kommen, auch in den Fällen, wenn der eigentliche Adsorptionsversuch in H_2 ausgeführt wurde. Dieses ist, wie in der nächsten Abhandlung gezeigt

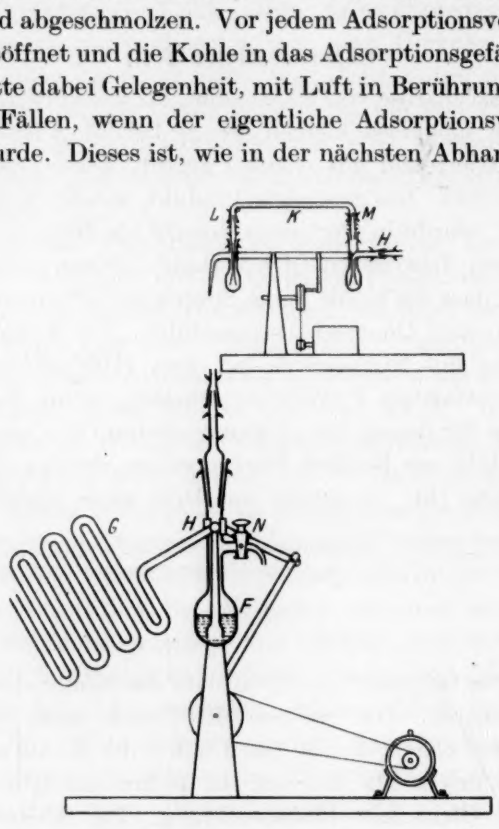

Fig. 2.

wird, von grosser Bedeutung für die Adsorptionseigenschaften der Kohle. Verschiedene Portionen von Kohle, die zu verschiedenen Zeiten hergestellt wurden, werden im folgenden mit den Buchstaben A, B, C ... bezeichnet. Selbstverständlich sind nur die Angaben untereinander quantitativ vergleichbar, welche sich auf eine bestimmte Portion Kohle beziehen.

Apparatur. Die Adsorptionsversuche wurden mit Hilfe der auf Fig. 2 abgebildeten Apparatur ausgeführt. Der Wasserstoff wurde durch Elektrolyse einer Lösung von $KOH + Ba(OH)_2$ an einer Platinkathode entwickelt und dann der Reihe nach über $CaCl_2$, über Palla-

diumasbest erhitzt auf 500°, durch eine effektive Waschflasche mit alkalischer $Pb(OH)_2$-Lösung und schliesslich durch ein Rohr mit Glaswolle geleitet. Das ganze System war aus Glas zusammengeschmolzen, Gummischläuche kamen in keinem Falle zur Verwendung. Die eigentlichen Adsorptionsversuche wurden im Kölbchen *F* ausgeführt, welches mit dem H_2-Generator mittels des Schliffstückes *H* und der KUNDTschen Feder *g* verbunden war. Das Schliffstück *H* befand sich auf einer Geraden mit der Achse des Schüttelapparates, so dass der Wasserstoff während des Schüttelns in die Lösung ununterbrochen eingeleitet werden konnte. Auf derselben Achse war noch ein zweites Adsorptionsgefäss befestigt, was die gleichzeitige Ausführung eines Kontrollversuches ermöglichte. Die Übereinstimmung war immer eine sehr gute, z. B.: 10 cm³ 0·05 norm. $NaOH$ mit 0·5 g Kohle geschüttelt, 5 cm³ der Lösung dann mit 0·01 norm. H_2SO_4 titriert:

Erstes Kölbchen 15·29 cm³ H_2SO_4
zweites Kölbchen 15·31 cm³ H_2SO_4.

Die Flüssigkeit, die titriert werden sollte, konnte durch den Hahn *N* abgezapft werden, wobei der Wasserstoffstrom nicht abgestellt wurde. Die Kohlepartikelchen blieben dabei teils auf dem Boden des Kölbchens, teils wurden sie vom Hahn *N* zurückgehalten.

Sollten die Versuche nicht in Wasserstoff, sondern in Luft ausgeführt werden, so wurden die Verbindungen zwischen *H* und dem Wasserstoffgenerator und zwischen *M* und *L* einfach gelöst.

Zahlreiche Versuche zeigten, dass das Gleichgewicht im Falle der Adsorption von Säure sich schon nach 1 Stunde praktisch einstellte; mit Alkali in einer H_2-Atmosphäre musste man aber 2 bis 3 Stunden warten.

Das Volumen der Lösung im Kölbchen betrug in den meisten Versuchen 10 cm³ und die Menge Kohle 0·25 g (manchmal 0·5 g). Die Titration der sauren Lösungen wurde in Siedehitze mit Barytlauge und Phenolrot als Indikator ausgeführt, die der alkalischen mit Schwefelsäure unter denselben Bedingungen. — Die Konzentrationen sind im folgenden durchweg in Grammäquivalenten pro Liter, die adsorbierten Mengen in Milliäquivalenten pro Gramm Kohle angegeben.

Adsorption von Säuren und Alkalien.

In Tabelle 1 sind die Zahlen angeführt, welche die Abhängigkeit der adsorbierten Menge Säure und Alkali vom *Pt*-Gehalte der Kohle wiedergeben (auch Fig. 3 und 4). In dieser Versuchsreihe wurden je

0·25 g Kohle mit 10 cm³ 0·01073 norm. *HCl* bzw. 0·0586 norm. *NaOH* geschüttelt.

Tabelle 1. Kohle „A".

Prozent *Pt*	*HCl* adsorbiert in Gegenwart von		*NaOH* adsorbiert in Gegenwart von	
	Luft	Wasserstoff	Luft	Wasserstoff
0·00	0·227	0·190	0·00	0·00
0·004	0·298	0·116	0·00	0·00
0·032	0·333	0·048	0·00	0·426
0·16	0·358	0·000	0·00	0·521
0·80	0·376	0·000	0·00	0·557
4·00	0·393	0·000	0·00	0·576
10·00	0·406	0·000	0·00	0·582

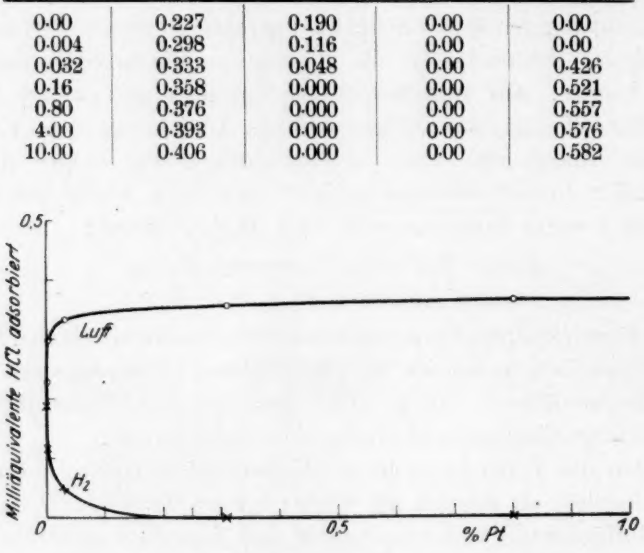

Fig. 3. Adsorption von *HCl* durch platinierte Kohle.

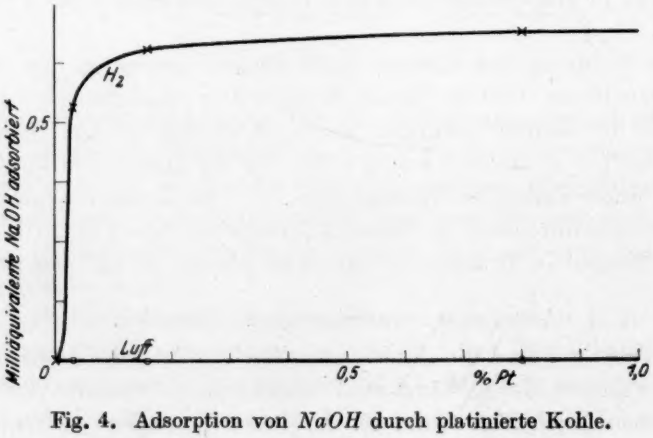

Fig. 4. Adsorption von *NaOH* durch platinierte Kohle.

Aus den Daten der Tabelle 1 ist es ersichtlich, dass die Adsorption von Säure an unplatinierter Kohle in einer H_2-Atmosphäre merklich kleiner als die Adsorption in Luft ist. Der Unterschied ist aber nicht sehr gross, so dass wir annehmen müssen, dass die O_2-Beladung der Kohle in Abwesenheit von *Pt* vom Wasserstoff nur sehr unvollständig reduziert wird (näheres darüber siehe im zweiten Teile dieser Arbeit). Einführung von *Pt* erhöht den Unterschied zwischen den Luft- und Wasserstoffwerten und bei einem genügend hohen *Pt*-Gehalte geht die Adsorption von HCl in H_2 auf Null herunter. Diese Schlüsse konnten auch durch Versuche mit anderen Säuren bestätigt werden (Tabelle 2 und 3). Bei der Berechnung der Anfangskonzentrationen und der adsorbierten Mengen in Tabelle 2 und 3 wurde angenommen, dass H_2SO_4 zweiwertig und H_3PO_4 dreiwertig ist.

Tabelle 2. Kohle „B" (*Pt*-frei). 0·25 g Kohle + 10 cm³ Lösung.

Säure	Anfangs-konzentration	Adsorbiert in Gegenwart von	
		Luft	Wasserstoff
HCl	0·01072	0·252	0·194
H_2SO_4	0·01009	0·242	0·177
H_3PO_4	0·01004	0·324	—

Tabelle 3. Kohle „B" (0·2% *Pt*). 0·25 g Kohle + 10 cm³ Lösung.

Säure	Anfangs-konzentration	Adsorbiert in Gegenwart von	
		Luft	Wasserstoff
HCl	0·01072	0·307	0·00
H_2SO_4	0·01009	0·316	0·00
H_3PO_4	0·01004	0·366	0·00

Es ist bemerkenswert, dass die in Milliäquivalenten ausgedrückten adsorbierten Mengen der verschiedenen Säuren recht nahe aneinander liegen; da wir aber nicht wissen, ob ein Teil der Phosphorsäure nicht in Form von HPO_4'' oder H_2PO_4' adsorbiert wird, hat dieser Vergleich allerdings keinen streng quantitativen Charakter. Zweifellos ist aber die Grössenordnung der Adsorption dieser drei Säuren dieselbe. Dieser Schluss steht in einem gewissen Widerspruche mit den Daten von Kolthoff[1]), nach dessen Angaben Schwefelsäure viel weniger als

[1]) Kolthoff, loc. cit., S. 558.

Salzsäure adsorbiert wird und Phosphorsäure praktisch gar nicht aufgenommen wird. Der Grund für diesen Widerspruch liegt wohl darin, dass in den Versuchen von KOLTHOFF eine Kohle zur Verwendung kam, welche nicht bei genügend hoher Temperatur aktiviert wurde und dementsprechend noch eine gewisse Menge unzersetzter organischer Säuren enthielt[1]).

Aus unseren Versuchen können wir den für die Theorie dieser Erscheinungen wesentlichen Schluss ziehen, dass die Adsorbierbarkeit an Kohle auch dann auftritt, wenn die Säure an der Trennungsfläche Lösung—Luft gar keine Oberflächenaktivität besitzt.

Die Adsorption von Säuren in Gegenwart von Luft wird durch die Einführung von *Pt* stark erhöht, wie aus den Tabellen 1 bis 3 ersichtlich ist. Dieses ist nicht als eine Folge der Vergrösserung der Kohlenoberfläche zu betrachten, welche übrigens auch schwer zu erklären wäre[2]). Die Adsorption von Benzoesäure, welche sich an Kohle wohl wie ein Nichtelektrolyt verhält, wird nämlich durch die Einführung von *Pt* gar nicht beeinflusst. Auch die Natur der Gasatmosphäre spielt im Falle von Benzoesäure keine Rolle (Tabelle 4).

In diesen Versuchen wurden 0·25 g Kohle mit 100 cm^3 einer 0·01 norm. C_6H_5COOH-Lösung 10 Stunden geschüttelt.

Tabelle 4. Kohle „B".

Prozent *Pt*	Benzoesäure adsorbiert in Gegenwart von	
	Luft	Wasserstoff
0·00	2·32	2·30
0·20	2·32	2·32

Aus diesen Daten folgt, dass die Grösse der Kohlenoberfläche bei der Platinierung unverändert bleibt und dass die Steigerung der Adsorption von anorganischen Säuren als eine Folge der Erhöhung des Sauerstoffpotentials der Kohle in Gegenwart von *Pt* erklärt werden muss. In diesem Zusammenhange möchten wir darauf hinweisen, dass

[1]) Auch BARTELL und MILLER (J. Amer. Chem. Soc. **45**, 1111. 1923) konnten eine sehr merkliche Adsorption von Phosphorsäure durch Kohle feststellen, und zwar aus einer Kaliumphosphatlösung. [2]) Man kann auch nicht annehmen, dass die überschüssige Säure einfach vom *Pt* aufgenommen wird, denn unter dieser Voraussetzung müsste z. B. in der 0·004% *Pt* enthaltenden Kohle (siehe Tabelle 1) ein Atom *Pt* 350 Moleküle *HCl* adsorbieren. Ähnliches gilt für die Beeinflussung der Alkaliadsorption durch *Pt*.

nach v. NARAY-SZABO die Kapazität von Kohleelektroden nach ihrer Platinierung stark ansteigt. Versuche von B. BRUNS, über die demnächst berichtet werden soll, zeigten, dass die Adsorption von Säuren an Kohle durch Verwendung von ozoniertem Sauerstoff noch weiter gesteigert werden kann. In Tabelle 5 und 6 (Fig. 5) sind die Adsorptionsisothermen von *HCl* an platinierter und unplatinierter Kohle angegeben.

Tabelle 5. Kohle „E" (*Pt*-frei).

Endkonzentration von *HCl*	*HCl* adsorbiert in Gegenwart von Luft	Endkonzentration von *HCl*	*HCl* adsorbiert in Gegenwart von Wasserstoff
0·00925	0·116	0·0104	0·0702
—	—	0·0244	0·0822
0·0500	0·155	0·0521	0·114
0·111	0·188	0·113	0·140
0·587	0·254	0·590	0·222
1·136	0·320	1·166	0·235

Tabelle 6. Kohle „E" (0·5% *Pt*).

Endkonzentration von *HCl*	*HCl* adsorbiert in Gegenwart von Luft	In Gegenwart von Wasserstoff wird keine Salzsäure adsorbiert
0·00847	0·176	
0·0474	0·209	
0·108	0·241	
0·578	0·348	
1·150	0·381	

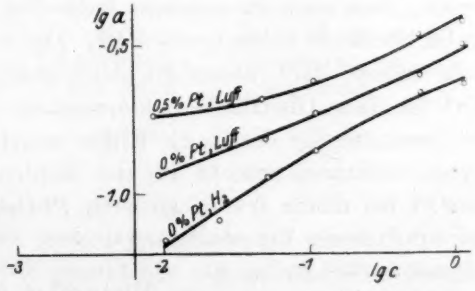

Fig. 5. Adsorptionsisothermen von *HCl* an Kohle.
c Konzentration der Salzsäure, *a* adsorbierte Menge.

Wie ersichtlich, tritt der Einfluss der Platinierung und der Gasbeladung mit steigender Verdünnung stärker hervor.

Miller und Bandemer[1]) geben an, dass an Kohle adsorbierte Säuren die Inversion von Rohrzucker nicht beschleunigen. Von unserem Standpunkte aus enthält die Oberflächenschicht der Kohle nach Säureadsorption wohl Säureanionen und positive Ladungen, aber keine $H^{\cdot}$-Ionen, so dass eine katalytische Wirksamkeit der adsorbierten Säuren auch nicht zu erwarten ist.

Aus Tabelle 1 ist es ersichtlich, dass die Adsorption von Säure in Gegenwart von H_2 ungefähr bei demselben Platingehalte verschwindet, bei welchem die Adsorption von Alkali einsetzt. Dieses ist in vollständiger Übereinstimmung mit unserer Theorie, insofern als die Adsorption von Säure auf eine positive, die Adsorption von Alkali aber auf eine negative Ladung der Oberfläche hinweist. Eine gewisse Überdeckung beider Gebiete wird allerdings beobachtet (0·032% *Pt*), es ist aber zu beachten, dass die Platinierung der Kohlenoberfläche nicht vollkommen gleichmässig sein kann. Bei einem *Pt*-Gehalte von 0·16% wird ein Endzustand fast erreicht, insbesondere was Adsorption von Alkali anbetrifft, und eine weitere Vergrösserung des *Pt*-Gehaltes hat einen nur verhältnismässig geringen Einfluss auf das Adsorptionsvermögen der Kohle. Um den Anteil der Kohlenoberfläche zu berechnen, welcher bei dieser Konzentration vom *Pt* bedeckt wird, muss man bestimmte Voraussetzungen über die Verteilung und den Zustand des Platins in der Kohle machen. Ruff, Ebert und Luft[2]) konnten zeigen, dass durch Reduktion von wässeriger $AuCl_3$-Lösung an Kohle niedergeschlagenes Gold eine deutlich kristallinische Struktur besitzt. Einige Beobachtungen, über die später berichtet werden soll, scheinen darauf hinzuweisen, dass auch in unserem Falle den Platinkörnern eine kristallinische Struktur zuzuschreiben ist. Die vom Platin bedeckte Oberfläche müsste dann ausserordentlich gering sein. Einen oberen Grenzwert für diese Oberfläche bekommen wir unter der Annahme, dass die Gesamtmenge des in die Kohle eingeführten *Pt* sich in Form einer monoatomaren Schicht auf der Kohlenoberfläche befindet. Die vom *Pt* bei einem 0·16% gleichen *Pt*-Gehalte bedeckte Oberfläche wäre unter dieser Voraussetzung[3])

$$\frac{0{\cdot}16 \cdot 10^{-2} \cdot 6{\cdot}06 \cdot 10^{23} (2{\cdot}76 \cdot 10^{-8})^2}{195} = 3700 \text{ cm}^2 = 0{\cdot}37 \text{ cm}^2$$

pro Gramm Kohle gleich, während die Grösse der Gesamtoberfläche

[1]) Miller und Bandemer, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1686. 1927. [2]) Ruff, Ebert und Luft, Z. anorgan. Chem. **170**, 49. 1928. [3]) $2{\cdot}76 \cdot 10^{-8}$ cm Durchmesser eines *Pt*-Atoms nach Goldschmidt, Z. physikal. Chem. **133**, 412. 1928.

unserer Kohle einige hundert Quadratmeter pro Gramm beträgt (siehe weiter unten). Es genügt also jedenfalls, einen sehr kleinen Bruchteil der Kohlenoberfläche mit *Pt* zu bedecken, um das Verhalten der gesamten Oberfläche zu beeinflussen, eine Tatsache, die uns für die Theorie der Promotorwirkung von Bedeutung erscheint und die mit den laufenden Ansichten über die Eigenschaften der Oberflächen von festen Katalysatoren in einem gewissen Gegensatze steht. Es folgt nämlich aus unseren Beobachtungen, dass die Wirkung von aktiven Zentren nicht immer auf einen bestimmten Bruchteil der Oberfläche lokalisiert werden darf, sondern dass man mit der Möglichkeit der Ausdehnung dieser Wirkung auf die ganze Oberfläche rechnen muss. Über den Mechanismus dieser Erscheinung lässt sich noch nichts Bestimmtes aussagen. Es ist möglich, dass die Platinzentren wie kleine H_2-Elektroden wirken, die ihr Potential der gesamten Oberfläche aufdrängen, ganz so wie es ein *Zn*-Stäbchen, mit einer grossen Kohleelektrode in Berührung gebracht, tun würde. Es wäre aber auch nicht ausgeschlossen, dass es hier auf die Beweglichkeit der an der Kohlenoberfläche adsorbierten Gasatome oder Moleküle ankommt[1]). Wir hoffen diese Frage durch Versuche mit Oberflächen, die zum Unterschiede von Kohle keine metallische Leitfähigkeit besitzen, entscheiden zu können.

In Tabelle 7 sind die adsorbierten Mengen Alkali in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung angegeben. Wie ersichtlich, erreicht die adsorbierte Menge bei steigender Konzentration ziemlich schnell einen praktisch konstanten Grenzwert.

Tabelle 7. Kohle „D" (0·16% *Pt*).

Endkonzentration von *NaOH*	*NaOH* adsorbiert in Gegenwart von Wasserstoff
0·0030	0·337
0·031	0·554
0·161	0·575
0·869	0·568

Das von der platinierten Kohle in einer H_2-Atmosphäre adsorbierte Alkali wird quantitativ abgegeben, wenn die Kohle mit Luft in Berührung kommt. Wir fanden nämlich in zahlreichen Versuchen, dass die Konzentration einer *NaOH*-Lösung, die mit platinierter Kohle zuerst in Gegenwart von H_2 und dann in Gegenwart von Luft ge-

[1]) Vgl. Volmer und Adhikari, Z. physikal. Chem. **119**, 46. 1926. Adhikari und Felman, Z. physikal. Chem. **131**, 347. 1928.

schüttelt wird, nicht die geringste Änderung zeigt. — Platinierte Kohle (Tabelle 1) zeigt keine Adsorption von Alkali an der Luft, was mit den hier entwickelten Vorstellungen im besten Einklange steht. FRUMKIN und DONDE[1]) beobachteten im Falle von *Pt*-Schwarz eine gewisse, wenn auch verhältnismässig kleine Adsorption von Alkali in Gegenwart von Luft, deren Mechanismus sich nicht zwanglos erklären liess. Nach den Untersuchungen von PENNYWICK[2]) über *Pt*-Sole erscheint es möglich, dass unter diesen Umständen die Bildung einer Platinsäure eine Rolle spielt, wir glauben aber, dass diese Frage noch einer erneuten Untersuchung bedürftig ist. Es ist jedenfalls bemerkenswert, dass im Falle von platinierter Kohle diese Komplikation nicht auftritt.

Es sei schliesslich noch auf eine neue Erscheinung hingewiesen, die wir voraussagen und experimentell bestätigen konnten. Die Adsorption von Alkali durch platinierte Kohle in Gegenwart von H_2 ist ein Anzeichen dafür, dass die Kohle $H^{\cdot}$-Ionen in die Lösung sendet und eine negative Ladung annimmt. Diese $H^{\cdot}$-Ionen können nur auf Kosten von gasförmigem H_2 gebildet werden, es muss also gasförmiger Wasserstoff verschwinden, wenn Alkali von der Kohle adsorbiert wird. Wir konnten diesen Effekt tatsächlich beobachten und messen; die Beschreibung dieser Versuche wird den Gegenstand einer der nächsten Abhandlungen dieser Folge bilden.

Elektrochemische Theorie.

Wir möchten jetzt die hier entwickelte „elektrochemische" Theorie der Adsorption von Elektrolyten durch Kohle etwas näher präzisieren.

Aus dem vorhandenen experimentellen Material kann man versuchen, den Wert des Elektrodenpotentials der Kohle abzuschätzen, welcher einem Nullwerte der Ladung der Oberfläche entspricht. Die Potentiale von platinierter Kohle in einer H_2-Atmosphäre sind nicht unmittelbar gemessen worden, aus dem Gange der Kurven der Tabelle 1 kann man aber den Schluss ziehen, dass diese sich nur wenig von dem Potential einer umkehrbaren H_2-Elektrode unterscheiden müssen, wenn der *Pt*-Gehalt der Kohle eine gewisse Grenze übersteigt. Es kann weiterhin mit Sicherheit behauptet werden, dass mit H_2 gesättigte platinierte Kohle nicht nur in alkalischen, sondern auch in nicht zu stark sauren Lösungen eine negative Ladung trägt, denn im entgegengesetzten Falle würde man in H_2 eine positive Säureadsorption, we-

[1]) FRUMKIN und DONDE, loc. cit. [2]) PENNYWICK, J. Chem. Soc. London 133, 51, 2108. 1928.

nigstens aus einer sauren Lösung, beobachten müssen. Versuche über die hydrolytische Adsorption zeigen aber, dass mit Wasserstoff gesättigte Kohle aus schwach sauren Lösungen keine Säure, sondern Alkali adsorbiert. Diese Alkaliadsorption nimmt bei steigender Acidität der Lösung ab; es lässt sich aber zurzeit noch nicht angeben, bei welchem p_H-Werte sie gleich Null wird. Jedenfalls kann in einer dezinormalen Säurelösung die Kohle noch nicht positiv geladen sein, denn in diesem Falle wird bestimmt keine Säure adsorbiert. Mit konzentrierteren Lösungen ist diese Frage nicht so leicht zu entscheiden, da hier die Adsorption des Lösungsmittels eine kleine Adsorption der gelösten Säure leicht verdecken kann. Der Nullpunkt der Ladung liegt also bestimmt bei einem Potential, welches positiver als das Potential einer H_2-Elektrode in 0·1 norm. Säure, also $\varepsilon_H = -0{\cdot}06$, ist (Minuszeichen bedeutet hier unedlere Potentiale). Andererseits haben einige vorläufige Versuche mit Elektroden aus aktivierter, *Pt*-freier Kohle gezeigt, dass das ε_H dieser Kohle in norm. *NaOH* etwa 0·08 gleich ist. Bei diesem ε_H-Werte kann die Kohle sicher keine negative Ladung tragen, denn es wird keine Alkaliadsorption in Gegenwart von Luft beobachtet. Der Nullpunkt der Ladung muss also für Kohle unweit von $\varepsilon_H = 0$ liegen (d. h. bei 0·28 gegen eine Normalkalomelelektrode gemessen), während für Quecksilber, wie aus kapillarelektrischen Daten folgt, der Nullpunkt bekanntlich bei einem $\varepsilon_H \sim -0{\cdot}22$ liegt[1]) (0·50 gegen eine Normalkalomelelektrode). Wir hoffen, die Bestimmung der Lage des Nullpunktes für Kohle durch Messungen von adsorbierten Mengen bei verschiedenen p_H-Werten und wechselnden Gasbeladungen, sowie auch durch Heranziehung von elektrokinetischen Methoden präzisieren zu können. Billitzer[2]) hat eine ähnliche Adsorptionsmethode zur Bestimmung der Ladung von kolloiden *Pt*-Teilchen angewandt und fand dabei einen Nullpunkt bei $\varepsilon_H = 0{\cdot}4$. Es soll zunächst dahingestellt bleiben, ob der Unterschied zwischen den Lagen des Nullpunktes für Kohle und *Pt* reell ist oder ob im Falle von *Pt* störende Nebenwirkungen auftreten.

Wir möchten hier noch zeigen, dass unsere Annahmen zu einem vernünftigen Werte für die Grösse der Kohlenoberfläche führen.

In einer 0·05 norm. *NaOH*-Lösung (Tabelle 1) muss das ε_H einer H_2-Elektrode gleich $-0{\cdot}75$ sein; nimmt man an, dass der Nullpunkt der Ladung der Kohle bei $\varepsilon_H = 0$ liegt (siehe oben) und dass die Kapa-

[1]) Vgl. Frumkin, Die Elektrokapillarkurve (Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 7, 271. 1928). [2]) Billitzer, loc. cit.

zität der Doppelschicht 18 Mikrofarad pro Quadratzentimeter beträgt[1]), so bekommt man nach den Daten der Tabelle 1 für die Grösse der Kohlenoberfläche

$$\frac{0{\cdot}58 \cdot 10^{-3} \cdot 96540}{0{\cdot}75 \cdot 18 \cdot 10^{-6}} \sim 4100000 \text{ cm}^2 = 410 \text{ m}^2$$

pro Gramm Kohle ($0{\cdot}58 \cdot 10^{-3}$ ist die adsorbierte Menge *NaOH* in Grammäquivalenten, folglich $0{\cdot}58 \cdot 10^{-3} \cdot 96540$ die Ladung pro Gramm Kohle in Coulombs). Zum Vergleiche wollen wir die Oberfläche der Kohle von MILLER aus der Grösse der Adsorption von Wasser aus verdünnten Alkalilösungen berechnen. Diese ergibt sich, wie man aus den Daten von MILLER[2]) über die negative Adsorption von Alkali berechnen kann, gleich 0·22 g H_2O pro Gramm Kohle. Die Menge Wasser, die pro Quadratzentimeter der Trennungsfläche Luft—Lösung im Falle von verdünnten Elektrolytlösungen adsorbiert wird, ist nach HARKINS und YOUNG[3]) gleich $3{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$ g. Nimmt man an, dass dieser Wert auch für die Trennungsfläche Kohle—Lösung gilt, so ergibt sich daraus die Grösse der Kohlenoberfläche zu

$$\frac{0{\cdot}22}{3{\cdot}8 \cdot 10^{-8}} = 5{\cdot}7 \cdot 10^6 \text{ cm}^2 = 570 \text{ cm}^2$$

pro Gramm. Zwei ganz verschiedene Rechnungsmethoden ergeben also für die Grösse der Kohlenoberfläche recht naheliegende Werte. Man könnte geneigt sein, der hier entwickelten „elektrochemischen" Theorie eine rein „chemische" Erklärung gegenüberzustellen. In diesem Falle müsste man annehmen, dass die sich an der Kohlenoberfläche bildenden Kohlenoxyde C_xO basische Eigenschaften haben und dass sich in Gegenwart von *Pt* basischere Oxyde bilden, als in dessen Abwesenheit. Weiterhin müsste man annehmen, dass sich in Gegenwart von Wasserstoff an der Oberfläche ein Hydrid C_xH mit sauren Eigenschaften bilden kann. Wir glauben, dass unsere Theorie, ohne von solchen unbegründeten Annahmen Gebrauch zu machen, einen tieferen Einblick in den Mechanismus dieser Erscheinungen gewährt.

In einem anderen Falle muss man aber wohl zu einer „chemischen" Erklärung greifen. Bekanntlich adsorbiert Zuckerkohle, die bei niedrigerer Temperatur (700°) aktiviert wurde, beträchtliche Mengen Alkalien. FRUMKIN und DONDE versuchten diese Erscheinung durch den hohen Gehalt dieser „gewöhnlichen" Kohle an Wasserstoff zu erklären,

[1]) Kapazität einer negativ geladenen *Hg*-Oberfläche, vgl. FRUMKIN, Z. physikal. Chem. **103**, 64. 1922. [2]) MILLER, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 1274. 1925. [3]) HARKINS und YOUNG, Coll. Symp. Mon. **5**, 39. 1928.

nahmen mit anderen Worten an, dass diese Erscheinung von derselben Art wie die Adsorption von Alkali durch die mit H_2 gesättigte platinierte Kohle ist. Es folgt aber wohl aus den unterdessen veröffentlichten Versuchen von KOLTHOFF und MILLER[1]), dass diese Eigenschaft der bei niedriger Temperatur aktivierten Zuckerkohle auf einem Gehalte an sauren Produkten, die von der unvollständigen Verkohlung der organischen Substanz herrühren, beruht. Auch das elektrokinetische Verhalten von „gewöhnlicher" Zuckerkohle[2]) scheint durch die Anwesenheit dieser sauren Produkte bestimmt zu sein.

Zusammenfassung.

1. Bei hoher Temperatur aktivierte aschefreie Zuckerkohle verhält sich in wässerigen Lösungen wie eine Gaselektrode; die Adsorption von starken Elektrolyten durch eine Kohle dieser Art ist als ein Resultat der Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht an der Trennungsfläche Kohle—Lösung zu betrachten, wobei das Zeichen der Ladung der Kohlenoberfläche durch die Natur ihrer Gasbeladung bestimmt wird.

2. In Gegenwart von Luft sendet aktivierte Kohle OH'-Ionen in die Lösung, ladet sich positiv auf und zieht Anionen an; mit anderen Worten ist die Ausbildung der Doppelschicht in diesem Falle mit einer Adsorption von Säure verbunden. Die adsorbierte Menge Säure wächst bei Einführung von Spuren von *Pt* in die Kohle stark an, was auf eine Erhöhung des Sauerstoffpotentials der Kohle hindeutet.

3. Kohle, die eine gewisse Menge von *Pt* enthält, sendet in Gegenwart von H_2 Wasserstoffionen in die Lösung, ladet sich dabei negativ auf und zieht Kationen an; die Ausbildung der Doppelschicht ist also in diesem Falle mit einer Adsorption von Alkali verbunden, während die Adsorption von Säure auf Null heruntergeht. Enthält aber die Kohle kein *Pt*, so wird ihre Sauerstoffbeladung vom Wasserstoff nur teilweise entfernt; die Adsorption von Säure an *Pt*-freier Kohle wird kleiner, wenn der Adsorptionsversuch in H_2 ausgeführt wird, geht aber nicht auf Null herunter. Alkali wird von *Pt*-freier Kohle unter diesen Bedingungen nicht adsorbiert.

[1]) KOLTHOFF und MILLER, J. physic. Chem. **31**, 1197. 1927. [2]) Vgl. OGAWA, loc. cit., auch RIDEAL und WRIGHT, Trans. Faraday Soc. **24**, 530. 1928.

Moskau, KARPOW-Institut für Chemie.

Über den Zusammenhang zwischen der Gasbeladung und der Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle. II.

Von

R. Burstein und A. Frumkin.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 2. 29.)

Versuche über den Einfluss der Gasbeladung von reiner (platinfreier) Kohle auf die Adsorption von Säuren und Alkalien unter verschiedenen Bedingungen.

1.

In der vorangehenden Abhandlung konnte gezeigt werden, dass das Verhalten von platinierter Kohle Elektrolyten gegenüber durch die Gasatmosphäre vollständig bestimmt wird, dass aber im Falle von unplatinierter Kohle unter den beschriebenen Bedingungen die Natur der Gasatmosphäre einen nur verhältnismässig kleinen Einfluss ausübt. Es schien naheliegend, anzunehmen, dass die Verschiedenheit in dem Verhalten dieser zwei Kohlearten dadurch bedingt ist, dass der Wasserstoff in Abwesenheit eines Katalysators den an der Kohle adsorbierten Sauerstoff bei Zimmertemperatur nicht reduzieren kann und dass dementsprechend Versuche bei höherer Temperatur zu ganz anderen Resultaten führen müssen.

Erhitzt man aber Kohle, die mit Luft oder CO_2 bei 1000° aktiviert wurde, in einem Wasserstoffstrome und lässt sie dann auch nur für eine ganz kurze Zeit mit Luft in Berührung kommen, so erhält man ein Produkt, dessen Eigenschaften sich nur wenig von den Eigenschaften einer Kohle unterscheiden, die im Wasserstoffe nicht geglüht wurde. Es ist dementsprechend anzunehmen, dass die adsorbierte Sauerstoffschicht sich an der Kohlenoberfläche schon im Laufe dieser kurzen Berührungszeit vollständig ausbilden kann und dass man den Versuch in anderer Weise ausführen muss, wenn man über das Verhalten von sauerstofffreier Kohle unterrichtet werden will. Nichtsdestoweniger ist das Glühen im Wasserstoff eine nützliche Operation, insofern es, worauf KOLTHOFF[1]) zuerst hingewiesen hat, das Adsorptionsvermögen der Kohle Säuren gegenüber in vielen Fällen vergrössert. Es werden nämlich durch Glühen im Wasserstoff adsorbierte

[1]) KOLTHOFF, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 556. 1927.

Fremdstoffe von der Kohlenoberfläche leicht entfernt. Dieser Umstand ist besonders von Bedeutung, wenn die Verkohlung des Zuckers mit Hilfe eines Gasbrenners ausgeführt wird, so dass die Kohle Gelegenheit hat, grössere Mengen von SO_2 zu adsorbieren. Wir beobachteten nämlich immer eine sehr merkliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff, wenn wir eine auf diese Weise hergestellte Kohle im H_2-Strome erhitzten. Um diese Verhältnisse aufzuklären, wurden folgende Versuche angestellt:

Eine Probe von reinem Rohrzucker wurde auf einem Gasbrenner, eine andere auf einem elektrischen Ofen verkohlt; im letzteren Falle wurde jeglicher Zutritt von verunreinigter Laboratoriumsluft zur Kohle mit grösster Sorgfalt ausgeschlossen. Beide Kohleproben wurden dann unter vergleichbaren Bedingungen mit CO_2 aktiviert und 2 Stunden in einem H_2-Strome auf 1000° erhitzt. In Tabelle 1 sind die Mengen HCl angegeben, die von je 0·25 g Kohle in beiden Fällen aus 10 cm^3 einer 0·01 norm. HCl-Lösung vor und nach der Behandlung mit Wasserstoff adsorbiert wurden.

Tabelle 1.

	Kubikzentimeter 0·01 norm. HCl, adsorbiert vor dem Erhitzen im H_2-Strome	Kubikzentimeter 0·01 norm. HCl, adsorbiert nach dem Erhitzen im H_2-Strome
Probe 1, auf einem Gasbrenner verkohlt	4·6	6·4
Probe 2, auf einem elektrischen Ofen verkohlt	6·1	6·4

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die durch das Erhitzen im H_2-Strome bedingte Veränderung des Adsorptionsvermögens im Falle der auf einem elektrischen Ofen verkohlten Kohle sehr geringfügig ist. Wurde aber diese Kohle für einige Zeit der Einwirkung von Laboratoriumsluft in der Nähe eines brennenden Gasbrenners ausgesetzt, so verringerte sich ihr Adsorptionsvermögen von 6,4 cm^3 auf 4,8 cm^3. Durch Erhitzen im H_2-Strome konnte das ursprüngliche Adsorptionsvermögen wiederhergestellt werden.

Schilow und Tschmutow[1]) haben vor kurzem die Bedeutung des Erhitzens von aktivierter Kohle im Wasserstoff hervorgehoben.

[1]) Schilow und Tschmutow, Z. physikal. Chem. **133**, 188. 1928.

Sie nehmen dabei an, dass adsorbiertes Kohlendioxyd, welches sonst von der Kohlenoberfläche sehr fest zurückgehalten werden soll, während dieser Operation entfernt wird. Dieses soll nicht bestritten werden, es folgt aber wohl aus unseren Versuchen mit SO_2-freier Kohle, dass das adsorbierte Kohlendioxyd von der Salzsäure entweder leicht verdrängt wird oder deren Adsorption nicht merklich beeinflusst[1]). Jedenfalls erscheint es uns angesichts der in der Tabelle 1 angeführten Daten kaum zweckmässig, eine Kohle, die in H_2 erhitzt wurde, dann aber mit Luft in Berührung kam, Wasserstoffkohle zu nennen, wie es SCHILOW und TSCHMUTOW tun. Auf den Mechanismus der Entfernung von adsorbierten Substanzen von der Kohlenoberfläche während des Erhitzens im H_2-Strome werden wir weiter unten noch zurückkommen.

2.

Resultate, die von den soeben beschriebenen gänzlich verschieden sind, erhält man, wenn die Kohle, die in einem H_2-Strome erhitzt wurde, in die wässerige Lösung unter vollständigem Ausschluss von Sauerstoff eingeführt wird. Ein Versuch dieser Art ist schon von KOLTHOFF[2]) angestellt worden, der sich zu dem Schluss gezwungen fühlte, dass die Gasbeladung in keinem Fall einen wesentlichen Einfluss auf das Adsorptionsvermögen unplatinierter Kohle auszuüben vermag. Wie wir gleich zeigen werden, führten unsere Versuche zu ganz anderen Ergebnissen, so dass es uns wahrscheinlich erscheint, dass es KOLTHOFF trotz aller der von ihm getroffenen Vorsichtsmassregeln doch nicht gelungen ist, den Zutritt von Sauerstoff vollständig auszuschliessen[3]). Unsere Versuche wurden wie folgt ausgeführt. Dreifach umkristallisierter Rohrzucker wurde auf einem elektrischen Ofen in einer Quarzschale verkohlt, so dass jegliche Möglichkeit eines Eindringens von Platinspuren in die Kohle ausgeschlossen war. Die Kohle wurde dann in der üblichen Weise aktiviert. Die Herstellung und Reinigung des Wasserstoffs geschah mit Hilfe derselben Apparatur, die in der vorangehenden Arbeit schon beschrieben wurde; der Wasserstoff wurde aber

[1]) In letzterer Beziehung waren allerdings die Verhältnisse in den Versuchen von SCHILOW und TSCHMUTOW insofern verschieden, als sie die hydrolytische Adsorption bestimmten und die Reaktion der Lösung dementsprechend alkalisch war. [2]) KOLTHOFF, loc. cit., S. 555. [3]) Nach freundlicher Privatmitteilung von Prof. KOLTHOFF hat er die Versuche so ausgeführt, dass er die Kohle in Wasserstoff auf 1000° erhitzte, in Wasserstoff abkühlen liess und sie dann mittels eines umgebogenen Rohres in die Lösung fallen liess, durch welche H_2 perlte. Wahrscheinlich hat die Kohle also Gelegenheit gehabt, eine Spur Sauerstoff zu adsorbieren.

noch mit $CaCl_2$ und dann mit flüssiger Luft getrocknet. Dieser Teil der Apparatur war ganz aus Glas hergestellt. Die Kohle (0·5 g) wurde in einem Quarzschiffchen erhitzt, welches sich in dem Quarzrohr E befand (Fig. 1). Dieses Rohr hatte an seinen Enden zwei Quarz- bzw. Glasschliffe und war mit deren Hilfe einerseits mit dem Wasserstoffgenerator, andererseits mit einem Gefäss aus Jenaer Duranglas G ver-

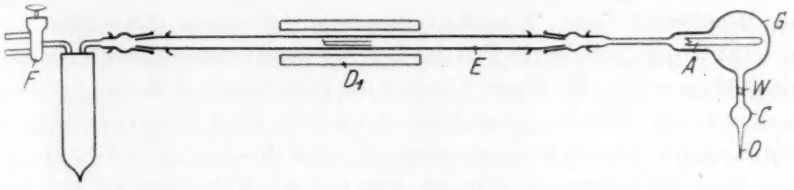

Fig. 1.

bunden, in dem der eigentliche Adsorptionsversuch ausgeführt wurde. Die Lösung, die in di[illegible]en Versuchen zur Verwendung kam, befand sich in einem Rohre, welches auf Fig. 2 abgebildet ist. Vor dem Versuche wurde die Lösung ([illegible] cm³) in A eingefüllt, das Zuleitungsrohr H an einen H_2-Generator angeschmolzen und Wasserstoff 3 Stunden lang durch die Lösung durchgeblasen, wobei die Lösung von Zeit zu Zeit bis zum Sieden erhitzt wurde, um allen gelösten Sauerstoff auszutreiben. Die Öffnung D wurde dann zugeschmolzen und das Rohr H von dem Wasserstoffgenerator abgeschmolzen. Um jetzt die Konzentration der Lösung in A, die durch das Durchblasen von Wasserstoff verändert werden konnte, zu bestimmen, wurde ein Teil der Lösung aus A in die Kugel B herübergebracht und diese dann abgeschmolzen. Die Konzentration der Lösung in B konnte dann später durch Titration ermittelt werden. Das Rohr A wurde in das Gefäss G eingeführt und dieses dann an das Rohr E angeschmolzen. Das Gefäss G war mit einem kugelförmigen seitlichen Ansatze C versehen; zwischen C und dem übrigen Teile des Gefässes G befand sich eine Filterplatte aus Jenaer Glas W. Der eigentliche Versuch verlief nun wie folgt: Nachdem die Öffnung O zugeschmolzen wurde, wurde das ganze System evakuiert und mit Hilfe des Dreiweghahns F mit Wasserstoff ausgespült; diese Operation wurde fünf- bis sechsmal wi[illegible]erholt, wobei die Temperatur des elektrischen Ofens D auf 1000° gebracht wurde. Dann wurde O

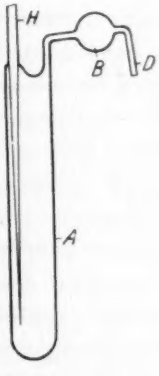

Fig. 2.

unter Wasser geöffnet, ein Wasserstoffstrom während 4 Stunden durch das System durchgelassen, *O* wieder zugeschmolzen und der Ofen ausgeschaltet. Nachdem das ganze System Zimmertemperatur erreicht hatte, wurde das Rohr *E* vom H_2-Generator abgeschmolzen und in eine vertikale Lage gebracht, so dass die Kohle in das Gefäss *G* gelangte. Dieses wurde dann vom Rohre *E* abgeschmolzen und bis zur Zertrümmerung von *A* geschüttelt, so dass die Kohle mit der Lösung in Berührung kam. Nachdem das Schütteln noch 3 Stunden fortgesetzt wurde, wurde ein Teil der Lösung durch vorsichtiges Erwärmen des Gefässes *G* in die Kugel *C* durch die Filterplatte *W* herübergepresst und auf diese Weise von der Kohle getrennt. Jetzt blieb es noch übrig, die Kugel *C* von *G* abzuschneiden und die Lösung in *C* zu titrieren. Der Rest der Lösung in *G* wurde nun mit der Kohle unter Luftzutritt geschüttelt, um die Adsorptionswirkung der mit Sauerstoff beladenen Kohle zu ermitteln. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle 2 angeführt; die ursprüngliche Konzentration der *KCl*-Lösung war normal, die der *HCl*- und *NaOH*-Lösungen etwa 0·01 norm. Die adsorbierten Mengen sind in Millimolen pro Gramm Kohle angegeben.

Tabelle 2.

	Kohle, gesättigt mit H_2, adsorbiert *KOH*	Kohle unter Luftzutritt adsorbiert *HCl*
	Lösung *KCl*	
I	0·0215	0·025
II	0·021	0·025
III	0·0205	
	Kohle, gesättigt mit H_2, adsorbiert *HCl*	Kohle unter Luftzutritt adsorbiert *HCl*
	Lösung *HCl*	
IV	0·0	0·14
V	0·0	0·139
VI	0·0	
	Kohle, gesättigt mit H_2, adsorbiert *KOH*	Kohle unter Luftzutritt adsorbiert *KOH*
	Lösung *KOH*	
VII	0·066	0·0
VIII	0·0655	0·0

Aus Tabelle 2 folgt, dass auch unplatinierte Kohle nicht Säuren, sondern nur Basen adsorbiert, wenn Sauerstoff von ihrer Oberfläche entfernt und durch Wasserstoff ersetzt ist. Die aktivierte Kohle muss also unter diesen Umständen in Berührung mit einer wässerigen Lösung keine positive, sondern eine negative Ladung annehmen.

3.

Die Veränderung der Adsorptionseigenschaften der Kohlenoberfläche als Folge der Reduktion der Sauerstoffbeladung kann auch auf eine andere Weise demonstriert werden. Wie MILLER[1]) und KOLTHOFF[2]) gezeigt haben, werden adsorbierte Säuren an der Kohle bei höherer Temperatur sehr fest zurückgehalten. Auf Grund unserer Versuche über die Adsorption von Säuren aus wässerigen Lösungen vermuteten wir, dass dieses Phänomen mit der Anwesenheit einer an der Kohlenoberfläche adsorbierten Sauerstoffschicht eng verbunden ist. Um diese Frage aufzuklären, haben wir einige Versuche über die relative Geschwindigkeit der Abgabe von adsorbierter Salzsäure durch Kohle, die in einem H_2-, N_2- oder N_2+O_2-Strome erhitzt wurde, angestellt. Die Versuche wurden, wie folgt, ausgeführt. Die Kohle wurde mit wässeriger Salzsäure geschüttelt und bei 100° getrocknet. Eine abgewogene Menge dieser Kohle wurde in einem Quarzschiffchen in ein Quarzrohr mit einem umgebogenen Ende eingeführt. Dieses Ende tauchte in Wasser, durch das andere wurden die Gase zugeleitet. Die Flüssigkeit, durch welche das aus dem Rohre austretende Gas perlen musste, wurde von Zeit zu Zeit titriert, um die freigemachte Menge Salzsäure zu ermitteln. Der Wasserstoff wurde, wie oben angegeben, gereinigt und getrocknet. Der Stickstoff wurde zuerst über metallisches Kupfer bei 400° geleitet und dann mit $Na_2S_2O_4$ nach KAUTSKY[3]) von den letzten Sauerstoffspuren und mit alkalischer $Pb(OH)_2$-Lösung von Schwefelverbindungen befreit. Die Trocknung erfolgte mittels $CaCl_2$ und flüssiger Luft. Das N_2+O_2-Gemisch enthielt 96% N_2 und 4% O_2 und wurde mit Hilfe von Natronkalk und $CaCl_2$ gereinigt. Die Geschwindigkeit des Gasstromes betrug in allen Versuchen 1000 cm³ pro Stunde. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 angeführt. Wie ersichtlich, genügen 2400 cm³ H_2 (praktisch sogar 600 cm³), um die gesamte Salzsäure zu entfernen, während im Falle von N_2 oder N_2+O_2

[1]) MILLER, J. physic. Chem. **30**, 1037. 1927. [2]) KOLTHOFF, loc. cit.
[3]) KAUTSKY, Z. anorgan. Chem. **152**, 342. 1926.

auf der Kohle auch dann noch beträchtliche Mengen Salzsäure hinterbleiben, wenn bereits 7800 cm^3 durch das Rohr durchgeleitet worden sind. Ein Teil der fehlenden Salzsäure kann mit Hilfe von Wasserstoff freigemacht werden, man beobachtet aber immer im ganzen ein gewisses Defizit an Salzsäure, wenn Wasserstoff nicht von vornherein in das Rohr eingeführt wurde. Dieses rührt wahrscheinlich davon her, dass an der Kohlenoberfläche in Abwesenheit von H_2 eine Reaktion etwa nach dem Schema

$$> C_xO + 2HCl \rightarrow C_xCl_2 + H_2O$$

vor sich geht, wobei organische Chlorverbindungen entstehen, denn wir konnten in diesem Falle (d. h. in einem N_2- oder $N_2 + O_2$-Strome) noch eine gewisse Menge von Chlorverbindungen, die von Wasser nicht zurückgehalten wurden, mit Hilfe einer Waschflasche mit alkoholischer $NaOH$-Lösung absorbieren. Die Beschleunigung der HCl-Entwicklung im H_2-Strome kann nicht auf die verdrängende Wirkung des Wassers, welches durch die Wechselwirkung zwischen H_2 und dem an der Kohle adsorbierten Sauerstoff entsteht, erklärt werden, denn die Geschwindigkeit der HCl-Entwicklung im feuchten Stickstoffe, wenn auch grösser als die im trockenen Gase beobachtete, ist doch wesentlich kleiner als die Geschwindigkeit der HCl-Entwicklung in einem H_2-Strome (Tabelle 4).

Der Unterschied zwischen der Wirkung von H_2, N_2 und $N_2 + O_2$ bleibt auch bei höherer Temperatur im vollen Masse bestehen, wie aus den Tabellen 5 und 6 ersichtlich ist. Diese Versuche sind mit einer anderen Probe Kohle angestellt.

Tabelle 3. $t = 450°$; 0·25 g Kohle.

Kubikzentimeter Gas	Kubikzentimeter 0·01 norm. HCl freigesetzt		
	H_2	$N_2 + O_2$	N_2
300	4·80	1·26	1·12
300	0·39	0·52	0·40
600	0·12		
1200	0·08	1·65	1·13
1800	—		
3600	—	0·63	0·50
	5·40	4·06	3·15
im H_2-Strome freigesetzt		0·43	1·05
		4·49	4·20

Tabelle 4. $t = 450°$.

Kubikzentimeter Gas N_2, mit H_2O-Dampf bei 18° gesättigt	Kubikzentimeter 0·01 norm. HCl freigesetzt
600	2·78
6600	2·7
	in H_2 0·05
	5·53

Tabelle 5. 0·5 g Kohle.

Kubikzentimeter H_2	Kubikzentimeter 0·01 norm. HCl freigesetzt	t Grad
250	0·60	200
250	0·95	300
600	0·58	300
250	2·76	400
1200	3·00	400
1200	0·75	400
1200	0·25	400
1200	0·05	500
1200	0·00	800
7350	8·94	

Tabelle 6. 0·5 g Kohle.

Kubikzentimeter N_2	Kubikzentimeter 0·01 norm. HCl freigesetzt	t Grad
250	0·40	200
250	0·47	300
600	0·36	300
2400	1·45	400
3600	0·25	400
2400	1·10	500
1200	0·40	500
1200	0·63	650
14400	2·70	650
6000	0·05	750
32300	7·81	
mit alkohol. Natronlauge festgehalten	0·8	
	8·61	

Wenn auch die Versuche, deren Resultate in den Tabellen 3 bis 6 angeführt sind, nur als halbquantitativ betrachtet werden können, so zeigen sie doch deutlich, dass der Einfluss von Wasserstoff auf die Adsorption von HCl auch bei höheren Temperaturen bestehen bleibt.

Zusammenfassung.

Erhitzt man aktivierte Kohle auf 1000° im Wasserstoff und führt sie in eine von Sauerstoff befreite Lösung unter Bedingungen ein, die ein Eindringen von Luft in die Apparatur ausschliessen, so beobachtet man eine vollständige Umkehr des Adsorptionsverhaltens der Kohle. Die Kohle adsorbiert unter diesen Umständen keine Säure, wohl aber Alkali, so dass eine neutrale Lösung in Kontakt mit der Kohle sauer wird.

Setzt man aber diese Kohle der Einwirkung von Luft aus, so wird ihre ursprüngliche Sauerstoffbeladung und gleichzeitig ihre Fähigkeit, Säuren zu adsorbieren, wiederhergestellt.

Kohle, die Gelegenheit hatte, SO_2 aus der Laboratoriumsluft zu adsorbieren, wird durch Erhitzen im H_2-Strome von anhaftenden Schwefelverbindungen befreit, wodurch ihr Vermögen, Säuren aus wässeriger Lösung in Gegenwart von Luft zu adsorbieren, merklich erhöht wird. Wurde die Aktivierung der Kohle unter völligem Ausschluss von SO_2 ausgeführt, so beobachtet man nach dem Glühen der Kohle im Wasserstoff keine merkliche Steigerung ihres Adsorptionsvermögens Säuren gegenüber.

Kohle, die adsorbierte Salzsäure enthält, gibt diese viel leichter ab, wenn sie in einem H_2-Strome erhitzt wird, als in dem Falle, wenn die Erhitzung in N_2 erfolgt.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie.

Lösungsgeschwindigkeit des Zinns und einiger Zinn-Kupferlegierungen in Säuren.

Von

M. Centnerszwer.

(Eingegangen am 4. 3. 29.)

Das Zinn, dessen Normalpotential gegen $Sn^{\cdot\cdot}$-Ionen nur $-0{\cdot}10$ Volt beträgt, befindet sich an der Grenze zwischen den „unedlen" (wasserstoffentwickelnden) und „edlen" (nicht wasserstoffentwickelnden) Metallen. Da ausserdem die Wasserstoffüberspannung am Zinn $0{\cdot}401$ Volt beträgt[1]), so verhält es sich den starken mineralischen Säuren gegenüber (mit Ausnahme der stark oxydierenden Salpetersäure) ziemlich indifferent. Zusätze von Metallen, welche wie das Kupfer die Überspannung des Wasserstoffs erniedrigen, bewirken eine wesentliche Erhöhung der Lösungsgeschwindigkeit.

1. Verhalten des reinen Zinns.

Chemisch reines Zinn „Kahlbaum" wird in der Kälte weder von verdünnter, noch von konzentrierter Schwefelsäure merklich angegriffen. Auch eine Vorbehandlung des Metalls mit rauchender Salzsäure oder mit Jod-Jodkaliumlösung ändert nichts an seiner Trägheit der Schwefelsäure gegenüber: Wasserstoffentwicklung lässt sich während längerer Zeit gar nicht bemerken. Erst beim Kochen in 10 norm. Schwefelsäure fängt der Lösungsvorgang an.

Hingegen löst Salpetersäure schon in 2 norm. Konzentration das Zinn mit Leichtigkeit auf. Jedoch bedeckt sich das Metall in diesem Falle mit einem Niederschlag der Metazinnsäure. Daher wird die Reaktion verlangsamt, und die Wasserstoffentwicklung lässt allmählich nach. Da neben der Wasserstoffentwicklung eine Reduktion der Salpetersäure zu Stickoxyden stattfindet, so ist diese Reaktion infolge dieser Komplikationen für eine zeitliche Verfolgung nicht geeignet.

Für derartige Untersuchungen bleibt also nur Salzsäure übrig, wenngleich eine merkliche Auflösung in der Kälte nur in recht konzentrierter Säure stattfindet. In 6 norm. Salzsäure ist eine Messung des entwickelten Wasserstoffs in zugänglichen Zeiträumen fast unmöglich. Man ist dadurch auf die Verwendung der 8 norm. und 10 norm. Säure angewiesen.

[1]) A. Thiel und W. Hammerschmidt, Z. anorgan. Chem. 132, 15. 1924.

Mit anderen Säuren wurden in Vorversuchen nur negative Resultate erhalten. In Bromwasserstoffsäure löst sich Zinn nur beim Kochen und bei Anwendung konzentrierter Säure. Weinsäure und Äpfelsäure entwickeln mit Zinn keinen Wasserstoff. Jedoch konnte man in den Lösungen der Säuren nach 24stündiger Einwirkung Spuren von Zinn nachweisen.

Die quantitativen Versuche mit Salzsäure wurden in dem im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten und schon oft verwendeten Apparat ausgeführt[1]). Das Zinn „Kahlbaum" wurde in Platten von 1·4 bis 1·8 mm Dicke umgegossen, aus welchen dann runde Scheiben auf der Drehbank herausgeschnitten wurden. Die Scheiben wurden vor dem Versuch mit feinstem Schmirgelpapier abgeschliffen, mit Putzpomade und Tuch poliert und zum Schluss mit Benzol ausgewaschen. Für die Lösungsversuche wurden sie an den Rührer mit Wachs befestigt. Für Lösungsversuche bei 50° wurde anstatt Wachs (welches bei dieser Temperatur schmilzt) Schellack zur Befestigung der Zinnscheiben verwendet.

Im allgemeinen zeigten die Zinnplatten nach der Auflösung ebene Flächen, welche mit einer grossen Anzahl glänzender Kristallebenen von verschiedener Grösse besät waren. Und zwar liessen sich bei einer und derselben Platte grössere und kleinere Kristallflächen beobachten. Es konnte festgestellt werden, dass zwischen der Grösse der Kristallflächen und ihrer Lösungsgeschwindigkeit ein Zusammenhang besteht insofern, als diejenigen Platten, in welchen das kleinkristallinische Gefüge vorwaltet, eine grössere Lösungsgeschwindigkeit aufweisen, als die Platten mit vorwiegend grobkristalliner Struktur. Die Unterschiede zwischen verschiedenen Parallelversuchen lassen sich im Lichte dieser Tatsache verstehen.

Als Beispiel lasse ich zwei Parallelversuche mit 8 norm. Salzsäure folgen[2]) (Tabelle 1 und 2).

Nach der Überwindung der Induktionsperiode, welche in 10 norm. Salzsäure besonders kurz zu sein scheint, findet die Auflösung des Zinn mit ziemlich unveränderter Geschwindigkeit statt. Eine Abnahme der Lösungsgeschwindigkeit infolge etwaiger Erschöpfung der Säure lässt sich in diesen Versuchen nicht erwarten, weil die Lösungsgeschwindigkeit im Verhältnis zur absoluten Menge der Säure viel zu gering ist.

[1]) M. Centnerszwer und Is. Sachs, Z. physikal. Chem. **87**, 736. 1914.

[2]) Wegen der Bezeichnungen siehe Z. physikal. Chem. (A) **137**, 353. 1928.

Tabelle 1. Lösungsgeschwindigkeit des *Sn* in 8 norm. *HCl* ohne Umrührung. Temperatur = 25°. Volumen der Säure = 250 cm³.

Versuch 5a. $D = 1.35$ cm. $F = 1.431$ cm².				Versuch 6a. $D = 1.35$ cm. $F = 1.431$ cm².			
Zeit t in Min.	Volum v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	Zeit t in Min.	Volum v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
60	0·8	9	—	60	1·1	13	—
120	1·7	11	—	120	2·2	14	—
180	2·7	12	—	180	3·5	15	—
240	3·8	13	—	240	4·9	17	—
300	4·9	13	—	300	6·4	17	—
360	6·1	14	—	360	7·9	18	—
420	7·3	14	—	—	—	—	—
1320	27·4	16	1·9	1320	32·8	18	2·3
1380	28·9	17	2·1	1380	34·4	19	2·4
1440	30·3	17	2·1	1440	36·1	19	2·4
1500	31·7	16	2·0	1500	37·7	19	2·4
			2·0				2·4

Tabelle 2. Lösungsgeschwindigkeit des *Sn* in 10 norm. *HCl* ohne Umrührung. Temperatur = 25°. Volumen der Säure = 250 cm³.

Versuch 1a. $D = 1.34$ cm. $F = 1.410$ cm².				Versuch 1b. $D = 1.35$ cm. $F = 1.431$ cm².			
Zeit t in Min.	Volum v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	Zeit t in Min.	Volum v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
60	2·9	34	—	60	3·1	36	—
120	5·8	36	—	120	6·5	40	—
180	9·2	40	4·0	180	10·1	42	4·2
240	12·7	41	4·1	240	13·7	42	4·2
300	16·3	43	4·3	300	17·5	44	4·4
360	19·7	40	4·0	360	21·2	43	4·3
			4·1				4·3

Bei so geringen Reaktionsgeschwindigkeiten spielt offensichtlich die Diffusion keine massgebende Rolle[1]). Die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs wird vielmehr durch den chemischen Teilvorgang bestimmt. Da die nach der Reaktionsgleichung erster Ordnung berechnete Konstante K mit der Konzentration der Säure stark zunimmt, so folgt daraus, dass der chemische Vorgang zwischen dem Metall und der Säure sich komplizierter gestaltet. Nehmen wir an, dass der Vorgang einer Reaktion n-ter Ordnung entspricht, so gilt:

[1]) K. Jablczynski und E. Hermanowicz, Roczniki chemji **6**, 469. 1926.

$$\frac{\Delta v}{\Delta t} = K_0 \cdot C^n$$

und nach dem Logarithmieren:

$$\log \frac{\Delta v}{\Delta t} = \log K_0 + n \log C.$$

Wir erhalten dann für die 8 norm. Salzsäure laut unserer Tabelle 1:

$$\log 0{\cdot}0176 = \log K_0 + n \log 0{\cdot}008$$

und für 10 norm. Säure aus Tabelle 2:

$$\log 0{\cdot}042 = \log K_0 + n \log 0{\cdot}01.$$

Aus den beiden Gleichungen berechnet sich:

$$n = 3{\cdot}9 \quad \text{und} \quad K_0 = 262 \cdot 10^4.$$

Wir kommen also zu dem Ergebnis, dass die Reaktion zwischen Zinn und Salzsäure nach dem Schema vierter Ordnung stattfindet. Als die wahrscheinlichste Reaktionsgleichung können wir annehmen:

$$Sn + 4\,Cl' = SnCl_4'' + 2\,\theta. \qquad (1)$$

An diesen Vorgang schliessen sich dann folgende Folgereaktionen an:

$$2\,\theta + 2\,H^{\cdot} = 2\,H, \qquad (2)$$

$$2\,H = H_2. \qquad (3)$$

Die erste der oben angegebenen Reaktionen wird im gegebenen Falle als die langsamste anzusehen sein. Sie wird demnach den Verlauf der Gesamtreaktion bestimmen.

Der starke Einfluss, welchen die Konzentration der Säure auf die Lösungsgeschwindigkeit des Metalles ausübt, wird nun verständlich, da ja die letztere der vierten Potenz der Konzentration proportional ist. Wollen wir z. B. berechnen, wie gross die Lösungsgeschwindigkeit des Zinn in 6 norm. Salzsäure sein wird, so haben wir zu schreiben:

$$\frac{\Delta v}{\Delta t} = 262 \cdot 10^4 \cdot (0{\cdot}006)^4.$$

Wir erhalten dann $\frac{\Delta v}{\Delta t} = 0{\cdot}00339$. Wir dürfen demnach in 48 Stunden nicht mehr als 9·8 cm³ Wasserstoff erwarten, unter der Voraussetzung, dass die Zinnplatte vollständig aktiviert war. In Wirklichkeit hat eine nicht aktivierte Zinnplatte mit 6 norm. Salzsäure in 48 Stunden nur 2·5 cm³ Gas entwickelt, also jedenfalls nicht mehr als die Rechnung erwarten lässt.

Ähnliche Verhältnisse wurden schon früher bei der Untersuchung des Verhaltens des Cadmiums gegenüber Salzsäure gefunden, worüber in einer früheren Mitteilung berichtet wurde[1]). Wir dürfen nach der Analogie im Verhalten beider Metalle den Säuren gegenüber annehmen, dass auch die Reaktion zwischen Cadmium und Säure eine solche vierter Ordnung ist. Eine solche Annahme wird durch die Tatsache unterstützt, dass das Cadmiumchlorid bekanntlich in wässeriger Lösung zur „Autokomplexität" neigt, d. h. zum Teil Moleküle von der Formel Cd_2Cl_4 bildet[2]).

Zwecks Berechnung der „mittleren Geschwindigkeit" $\frac{\Delta v}{\Delta t}$ kann man die in der vorigen Arbeit angegebenen Konstanten K verwenden, indem man setzt:

$$\frac{\Delta v}{\Delta t} = K \cdot C.$$

Wir erhalten dann Tabelle 3, in welcher die Werte von K_4 die nach der Reaktionsgleichung vierter Ordnung berechneten Konstanten bezeichnen.

Tabelle 3. Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten vierter Ordnung für die Auflösung des Cadmiums in Salzsäure.

Temperatur in Grad	Konzentration der Salzsäure C	Mittlere Geschwindigkeit	$K_4 = \frac{1}{C^4} \cdot \frac{\Delta v}{\Delta t}$
25	0·006	0·01047	$8{\cdot}08 \cdot 10^6$
25	0·008	0·05816	$14{\cdot}2 \cdot 10^6$
25	0·010	0·1920	$19{\cdot}2 \cdot 10^6$
25	0·012	0·3126	$15{\cdot}1 \cdot 10^6$
			$14{\cdot}1 \cdot 10^6$
50	0·006	0·0414	$31{\cdot}9 \cdot 10^6$
50	0·008	0·276	$67{\cdot}4 \cdot 10^6$
50	0·010	0·425	$42{\cdot}5 \cdot 10^6$
			$47{\cdot}3 \cdot 10^6$

Ist die Übereinstimmung auch nicht glänzend, so ist doch die Grössenordnung der Konstanten bei einer und derselben Temperatur gleich, und ein „Gang" der K-Werte ist nicht vorhanden. In 6 norm.

[1]) M. Centnerszwer, Z. physikal. Chem. (A) **137**, 352. 1928. [2]) Gmelins Handbuch. 8. Aufl. Systemnummer 33, bearbeitet von R. J. Meyer. S. 61. W. Hittorf, Z. physikal. Chem. **39**, 629. 1902. **43**, 249. 1903.

Säure ist die Konstante wohl deshalb zu klein ausgefallen, weil die Induktionsperiode in dieser Konzentration sehr lang ist und daher die erhaltene Geschwindigkeit vielleicht noch nicht der vollen Aktivität entspricht. Für den Temperaturquotienten erhalten wir nach der VAN 'T HOFFschen Formel:

$$\frac{K_{t+10}}{K_t} = 1{\cdot}62.$$

Wir können demnach annehmen, dass es sich auch bei der Auflösung des Cadmiums in Salzsäure zunächst um die Bildung des komplexen Anions im Sinne der Gleichung

$$Cd + 4\,Cl' = CdCl_4'' + 2\,\theta$$

handelt.

2. Einfluss der Umrührung und der Temperatur.

Wie in anderen ähnlichen Fällen, in denen die Geschwindigkeit eines heterogenen Vorgangs durch den Verlauf der chemischen Reaktion an der Trennungsfläche zweier Phasen bestimmt wird, übt auch bei der Auflösung des Zinn in Salzsäure die Durchmischung der letzteren nur einen sehr geringen Einfluss auf die Lösungsgeschwindigkeit aus. Es wurde z. B. in 10 norm. Salzsäure bei 300 Umdrehungen des Rührers in der Minute eine „mittlere Geschwindigkeit" der Auflösung des Zinn von 5·25 cm^3 in der Minute für 1 cm^2 Metalloberfläche gefunden, während in ruhender Flüssigkeit unter denselben Umständen die „mittlere Geschwindigkeit" 4·2 cm^3 Wasserstoff in der Minute beträgt (vgl. Tabelle 2).

Sehr bedeutend ist dagegen der Einfluss der Temperatur. Es sind einige Versuche in Salzsäure bei 50° ausgeführt worden, aus denen hervorgeht, dass bei dieser Temperatur schon in 6 norm. Säure die Auflösung des Zinn mit messbarer Geschwindigkeit vor sich geht.

Auffallend ist die stetige Abnahme der Lösungsgeschwindigkeit, welche sich von Anfang an geltend macht. Der Grund kann darin liegen, dass bei 50° zusammen mit dem Wasserstoff auch Chlorwasserstoff aus der Lösung entweicht, wodurch die Konzentration der Säure stetig abnehmen muss. Dieser Umstand macht sich um so mehr geltend, je grösser die Anfangskonzentration der Säure war. Man kann daher in 8 norm. und in 10 norm. Salzsäure nur die Anfangswerte für einigermassen zuverlässig halten. Arbeitet man aber unter Durchrührung der Flüssigkeit, so ist die Geschwindigkeitsabnahme noch viel rascher, und bald hört die Gasentwicklung trotz der erhöhten Temperatur überhaupt auf.

Tabelle 4. Lösungsgeschwindigkeit des *Sn* in 6 norm. *HCl* ohne Umrührung. Temperatur = 50°. Volumen der Säure = 250 cm³.

Versuch 10a. $D = 1{\cdot}95$ cm. $F = 2{\cdot}986$ cm².				Versuch 10b. $D = 1{\cdot}95$ cm. $F = 2{\cdot}986$ cm².			
Zeit t in Min.	Volum v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	Zeit t in Min.	Volum v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
60	1·2	6·5	1·08	60	1·2	6·5	1·08
120	2·2	6·0	1·04	120	2·3	6·5	1·08
180	3·3	5·9	1·02	180	3·5	6·5	1·08
240	4·3	5·4	0·99	240	4·5	5·9	1·05
300	5·2	5·0	0·96	300	5·5	5·5	1·03
360	6·1	5·4	0·95	360	6·5	5·4	1·01
420	7·0	5·0	0·93	420	7·4	4·9	0·98
1440	18·9	3·9	(0·73)	1440	19·4	3·9	(0·75)
1500	19·4	2·5	(0·72)	1500	19·9	3·0	(0·74)
			0·99				1·04

Daher sind die weiter unten mitgeteilten Werte nur mit Vorbehalt aufzunehmen. Sie sollen nur zur Gewinnung von Anhaltspunkten für die Beurteilung des Einflusses der Temperatur auf die Reaktion zwischen Zinn und Salzsäure dienen.

Tabelle 5. Einfluss der Temperatur auf die Lösungsgeschwindigkeit des *Sn* in *HCl*.

Temperatur in Grad	Konzentration der Salzsäure C	Mittlere Geschwindigkeit	$K_4 = \frac{1}{C^4} \cdot \frac{dv}{dt}$
50	0·006	0·00612	$4{\cdot}72 \cdot 10^6$
50	0·008	0·04530	$11{\cdot}0 \cdot 10^6$
			$7{\cdot}9 \cdot 10^6$

Die VAN 'T HOFFsche Formel ergibt:

$$b = \frac{\log K_{50} - \log K_{25}}{25} = \frac{\log 7{\cdot}9 - \log 2{\cdot}62}{25} = 0{\cdot}0192,$$

$$\frac{K_{t+10}}{K_t} = 1{\cdot}56.$$

Der Temperaturquotient der Lösungsgeschwindigkeit des Zinn stimmt mit demjenigen des Cadmiums überein und weist die normale Grösse auf, welche für homogene chemische Vorgänge charakteristisch ist. Wir dürfen daraus wiederum schliessen, dass für den Verlauf des Auflösungsvorgangs des Zinn die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion zwischen Metall und Säure massgebend ist. Darin gleicht Zinn den früher untersuchten Metallen Zink, Aluminium und Cadmium.

3. Verhalten von Zinn-Kupferlegierungen.

Zinn und Kupfer bilden beim Zusammenschmelzen eine Verbindung: $SnCu_3$[1]). Ausserdem ist durch Potentialmessungen von Puschin[2]) die Verbindung $SnCu_2$ mit Bestimmtheit nachgewiesen. Unsicher ist dagegen die Existenz der Verbindungen: $SnCu$ und $SnCu_4$. Aus der Erstarrungskurve von Heycock und Neville folgt, dass Legierungen mit einem Gehalt von 0 bis 6% Kupfer beim Erstarren zunächst reines Zinn ausscheiden, worauf dann die Ausscheidung eines Eutektikums aus Zinn und $SnCu_3$ erfolgt. Messungen des elektrischen Potentials[3]) ergaben, dass das Potential der Legierungen bis zu einem Gehalt von 65 Atomprozent Kupfer nahezu gleich dem Potential des reinen Zinn ist. Daraus kann man vermuten, dass das Verhalten von Zinn-Kupferlegierungen mit nicht allzu grossem Kupfergehalt sich nicht wesentlich vom Verhalten des reinen Zinn unterscheiden wird. Die Versuche haben diese Vermutung bestätigt.

Die Überspannung des Wasserstoffs am Kupfer ist aber bedeutend niedriger als am Zinn: nach Thiel und Hammerschmidt beträgt die Überspannung am Kupfer nur 190 Millivolt, während sie am Zinn 401 Millivolt beträgt[4]). Daher lässt sich eine Steigerung der Lösungsgeschwindigkeit des Zinn in Gegenwart von Kupfer erwarten. Die Überspannungen des Wasserstoffs an Legierungen des Kupfers mit Zinn sind neuerdings von Raeder und Efjestad gemessen worden[5]). Die Verfasser haben jedoch nur die Überspannungen von kupferreichen Legierungen bestimmt, während die hier beschriebenen Löseversuche sich auf zinnreiche Legierungen beziehen. Wird aber durch die starke Salzsäure das Zinn von der Oberfläche der Legierungen herausgelöst, dann wird die Überspannung der Legierung schliesslich nur durch den Überspannungswert des reinen Kupfers oder der nachbleibenden Verbindung ($SnCu_3$) bestimmt.

Die zur Untersuchung der Lösungsgeschwindigkeit verwendeten Legierungen wurden aus chemisch reinen Metallen von Kahlbaum bereitet. Zuerst wurde eine gewogene Menge Zinn in einem Schamotte-

---

[1]) Heycock und Neville, Phil. Trans. (A) **189**, 42. 1897. (A) **202**, 1. 1903. Shepherd und Blough, J. physic. Chem. **10**, 630. 1906. Giolitti und Tavanti, Gazz. chim. Ital. **38**, II, 209. 1908. [2]) N. A. Puschin, Diss., S. 88. Petersburg 1906. [3]) M. Herschkowitsch, Z. physikal. Chem. **27**, 123. 1898. N. A. Puschin, Diss. Petersburg 1906. Z. anorgan. Chem. **56**, 1. 1907. [4]) A. Thiel u. W. Hammerschmidt, Z. anorgan. Chem. **132**, 15. 1924. [5]) M. G. Raeder und D. Efjestad, Z. physikal. Chem. (A) **140**, 129. 1929.

tiegel geschmolzen. Nachdem das Metall etwas über den Schmelzpunkt erhitzt wurde, fügte man die gewogene Menge Kupfer unter die Oberfläche des geschmolzenen Zinn hinzu. Aus den Legierungen wurden Platten abgegossen, welche dann ausgewalzt wurden. Kupferarme Legierungen konnten kalt gewalzt werden. Mit steigendem Kupfergehalt stieg jedoch die Sprödigkeit der Legierungen. Eine 10%ige Legierung musste zum Walzen auf 150° bis 180° vorgewärmt werden.

Zur Kontrolle des Gehalts sind die erhaltenen Legierungen analysiert worden. Eine abgewogene Menge der Legierung wurde in konzentrierter Salpetersäure gelöst. Dabei löste sich nur Kupfer, während Zinn in der Form von Metazinnsäure ungelöst blieb. Die Lösung mit dem Niederschlag wurde nach der Verdünnung zum Sieden erhitzt und filtriert. Der Niederschlag wurde nach gründlichem Auswaschen als SnO_2 gewogen. Aus der Lösung wurde das Kupfer durch Kalilauge gefällt und als CuO gewogen. Waren die Analysenresultate auch nicht vollständig exakt, so war die Methode für den gegebenen Zweck genügend, da es sich erwiesen hat, dass eine Änderung im Kupfergehalt nur wenig das Verhalten der Legierungen den Säuren gegenüber beeinflusst. Ausserdem waren die Resultate der Analyse nur wenig von der auf Grund der Mischung berechneten Zusammensetzung verschieden.

Löst man die aus den Legierungen bereiteten Platten in Salzsäure, so bleibt die Oberfläche ebenso glatt wie bei reinem Zinn. Eine kristallinische Struktur kommt in den Legierungen nicht zum Vorschein. Vielmehr erscheint die Oberfläche mit einem dunkelgrauen feinkörnigen Niederschlag bedeckt, in welchem das gesamte Kupfer des gelösten Teils der Platte sich befindet. Denn in der Lösung lässt sich analytisch kein Kupfer nachweisen. Dagegen zeigt der Niederschlag auch nach gründlichem Auswaschen mit Salzsäure grosse Mengen Zinn neben Kupfer als Hauptbestandteil. Der Niederschlag haftet nur locker an der Oberfläche der Platte und fällt leicht zu Boden, besonders wenn die Flüssigkeit gerührt wird. In konzentrierter Salzsäure ist er in der Kälte unlöslich. In Salpetersäure dagegen löst er sich sehr leicht, wobei das Kupfer in Lösung geht, das Zinn aber zu Metazinnsäure oxydiert wird.

Dass durch die Beimengung von Kupfer die Auflösbarkeit des Zinns erhöht wird, ist bekannt. Nach Ostwald kann man sich den Vorgang so vorstellen, „dass durch das metallische Zinn dem H-Ion

die Ladung entzogen wird, wodurch das Zinn in Zinnion übergeht, während der Wasserstoff den Gaszustand annimmt. Dieser Übergang in den Gaszustand erfolgt aber an einer Zinnoberfläche (aus noch nicht bekannten Gründen, aber durch die erforderliche Spannung nachweisbar) schwieriger, als an der Oberfläche eines anderen Metalls, und daher ist die Zersetzung gering, solange nur Zinnoberflächen für die Gasentwicklung zur Verfügung stehen. Wird aber das Zinn mit einem anderen Metall leitend verbunden, an dessen Oberfläche sich der Wasserstoff leichter entwickeln kann, so geschieht die Bildung des Zinnions und der Austritt des Wasserstoffs an verschiedenen Stellen, indem gleichzeitig ein elektrischer Strom durch die Metalle und die Säure geht"[1]).

Messungen der Überspannungen des Wasserstoffs am elektrolytisch abgeschiedenen „schuppenartigen" Kupfer ergaben Werte, welche stark von der Stromdichte abhängig waren[2]). Für die geringste von Straumanis und mir gemessene Stromstärke von 1 Milliamp. erhielten wir eine Überspannung von 0·209 Volt. Unter denselben Bedingungen gab Zinn 0·580 Volt. Daraus ist ersichtlich, in welchem Grade die Überspannung des Wasserstoffs am Zinn durch einen Zusatz von Kupfer erniedrigt werden kann. Taucht man eine Zinn-Kupferlegierung in Salzsäure entsprechender Konzentration, so wird zunächst das Zinn aus der Legierung herausgelöst, was im allgemeinen nur sehr langsam erfolgen wird. In dem Masse aber, wie das Zinn herausgelöst wird, werden Teilchen des Kupfers oder (wahrscheinlicher) der Verbindung $SnCu_3$ entblösst, und die Lösungsgeschwindigkeit wächst infolge der Bildung einer wachsenden Zahl der „Lokalelemente".

Dementsprechend dauert die „Induktionsperiode" bei der Auflösung der Legierungen bedeutend länger als bei reinem Zinn, besonders bei Anwendung nicht sehr konzentrierter Säuren, welche das Zinn nur äusserst langsam herauslösen. In solchen Fällen haben wir die Platten vor dem Versuch 1 Stunde in rauchender Salzsäure geätzt, nach dem Ätzen mit Wasser abgespült und unmittelbar darauf zum Versuch verwendet.

Alle Versuche mit Zinn-Kupferlegierungen sind nur bei 25° ausgeführt. Es erwies sich, dass 6 norm. Salzsäure auch die Legierungen

[1]) Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie III, 2, S. 555. Leipzig 1909.

[2]) M. Centnerszwer und M. Straumanis, Acta Universitatis Latviensis 15, 442. 1926.

des Zinns ausserordentlich langsam löst, nicht viel schneller als reines Zinn. Noch verdünntere Säuren gelang es nicht der Untersuchung zu unterziehen, weil die Lösungsgeschwindigkeit in ihnen auch nach dem Ätzen praktisch gleich Null war. Bei einer Steigerung des Kupfergehalts beobachtete man zunächst eine Vergrösserung der Lösungsgeschwindigkeit der Legierungen, wobei ein Maximum in der Nähe von 1% Kupfer auftrat. Weitere Zugabe des Kupfers verursachte ein Abfallen der Lösungsgeschwindigkeit. Infolge der langsamen Einstellung der „konstanten" Lösungsgeschwindigkeit mussten manche Versuche über mehrere Tage ausgedehnt werden.

Die erhaltenen Zahlen sind in der Tabelle 6 zusammengestellt, wobei die Bezeichnungen dieselben sind, wie in den früheren Tabellen.

Tabelle 6. Zusammenstellung der Lösungsgeschwindigkeiten der *Sn-Cu*-Legierungen in *HCl* verschiedener Konzentration ohne Umrühren. Temperatur = 25°. Volumen der Säure = 250 cm³.

Gehalt an *Cu* in Gewichtsprozenten	6 norm. *HCl*		
	$\frac{dv}{dt} \cdot 10^3$	$K = \frac{dv}{dt} \cdot \frac{1}{C}$	$K_4 = \frac{dv}{dt} \cdot \frac{1}{C^4}$
0	—	—	—
0·1	—	—	—
1	14·4	2·4	11 · 10⁶
5	4·8	0·8	3·7 · 10⁶
10	1·3	0·21	1·0 · 10⁶

Gehalt an *Cu* in Gewichtsprozenten	8 norm. *HCl*		
	$\frac{dv}{dt} \cdot 10^3$	$K = \frac{dv}{dt} \cdot \frac{1}{C}$	$K_4 = \frac{dv}{dt} \cdot \frac{1}{C^4}$
0	17·6	2·2	4·3 · 10⁶
0·1	12·8	1·6	3·1 · 10⁶
1	106	13·2	26 · 10⁶
5	36·8	4·6	9·0 · 10⁶
10	44·0	5·5	10·7 · 10⁶

Gehalt an *Cu* in Gewichtsprozenten	10 norm. *HCl*		
	$\frac{dv}{dt} \cdot 10^3$	$K = \frac{dv}{dt} \cdot \frac{1}{C}$	$K_4 = \frac{dv}{dt} \cdot \frac{1}{C^4}$
0	42	4·2	4·2 · 10⁶
0·1	141	14·1	14 · 10⁶
1	349	34·9	35 · 10⁶
5	234	23·4	23 · 10⁶
10	185	18·5	18 · 10⁶

Die Zahlen stellen Mittelwerte aus mehreren Versuchen dar. Die Versuche waren durchweg sehr gut reproduzierbar.

Die grössten Geschwindigkeiten entsprechen demnach einem mittleren Gehalt von 1% Kupfer. Im übrigen wächst auch bei den Legierungen die Geschwindigkeit der Auflösung schneller als die Konzentration. Aber auch die Konstante vierter Ordnung (K_4), welche bei reinem Zinn von der Konzentration unabhängig ist, steigt bei den Legierungen ständig an. Das deutet darauf hin, dass in diesem Falle der rein chemische Vorgang von den elektrochemischen Vorgängen überdeckt wird, welche sich in den Lokalelementen abspielen. Die Geschwindigkeit der letzteren hängt aber, wie nachgewiesen wurde, von ganz anderen Faktoren ab [Überspannung, Leitvermögen der Säure, Zahl der Lokalelemente usw.[1])].

Um den Einfluss der Diffusion kennen zu lernen, wurden einige Versuche unter ständiger Rührung der Flüssigkeit ausgeführt. Die Zahl der Umdrehungen des Rührers betrug in diesen Versuchen nur 300 in der Minute. Bei stärkerem Rühren entwich schon ein Teil des Gases durch den Quecksilberverschluss, und die Versuchsergebnisse wurden unzuverlässig. Im allgemeinen war der Einfluss des Rührens stärker als bei reinem Zinn. Eine Erklärung kann man darin suchen, dass bei der Lösung der Legierung die Zinnoberfläche mit einem feinen Niederschlag bedeckt erscheint, welcher den Zutritt frischer Säure zum Zinn verlangsamt. Durch das Rühren wird einerseits der Diffusionsprozess durch die Kupferschicht beschleunigt, andererseits wird auch der Niederschlag teilweise abgebröckelt und fällt zu Boden. Dadurch wird die Dicke der Niederschlagsschicht vermindert. Daher

Tabelle 7. Auflösung der *Sn-Cu*-Legierungen in 10 norm. *HCl* mit und ohne Umrührung. Temperatur = 25°. Volumen der Säure = 250 cm³.

Gehalt an *Cu* in Gewichtsprozenten	Umdrehungszahl des Rührers: 0 in der Minute $\frac{dv}{dt} \cdot 10^3$	Umdrehungszahl des Rührers: 300 in der Minute $\frac{dv}{dt} \cdot 10^3$
0·1	141	136
1	349	650
5	234	263
10	185	313

[1]) M. Centnerszwer und M. Straumanis, Z. physikal. Chem. **128**, 369. 1927.

ist es erklärlich, dass der Einfluss des Rührens um so stärker ist, je grösser der Kupfergehalt der Legierung, wie aus der Tabelle 7 zu ersehen ist.

Ausser der Zusammensetzung der Legierung übt noch die Geschwindigkeit des Lösungsprozesses einen merklichen Einfluss auf die Resultate der Tabelle 7 aus: je grösser nämlich die Lösungsgeschwindigkeit, um so mehr macht sich auch der Einfluss des Rührens geltend. Auch das ist einleuchtend, weil der Einfluss der Diffusion nur bei grossen Geschwindigkeiten zum Vorschein kommen kann.

4. Zusammenfassung.

I. Zinn löst sich nur dann mit messbarer Geschwindigkeit in Salzsäure, wenn die Konzentration derselben grösser ist als 6 norm. In diesem Falle lässt sich der Auflösungsprozess als ein chemischer Vorgang vierter Ordnung auffassen. Damit steht in Übereinstimmung: a) dass die Diffusion nur einen untergeordneten Einfluss auf die Lösungsgeschwindigkeit ausübt, und b) dass der Temperaturquotient der Reaktionskonstante einen für chemische Vorgänge charakteristischen Wert besitzt.

II. Zusatz von Kupfer vergrössert die Lösungsgeschwindigkeit des Zinns, wobei ein Maximum bei einem Gehalt von etwa 1% *Cu* auftritt. Bei der Einwirkung der Salzsäure wird nur Zinn gelöst, während Kupfer (oder eine Verbindung von Zinn mit Kupfer) zurückbleibt. Dieses gibt infolge der Erniedrigung der Überspannung zur Entstehung von „Lokalelementen" Veranlassung. Der Auflösungsprozess wird dadurch zu einem elektrochemischen Vorgang, dessen Geschwindigkeit durch die Umrührung vergrössert wird.

Riga, Physikal.-chem. Laborat. d. Lettländ. Universität.

Über die Einwirkung elektrischer Entladungen auf kohlenwasserstoffhaltige Gase bei vermindertem Druck.

Von

Franz Fischer und Kurt Peters.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 14. 3. 29.)

Inhalt.

Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, welche für die Durchführung von Gasreaktionen unter dem Einfluss elektrischer Entladungen bei vermindertem Druck gut geeignet ist. Methan und andere Kohlenwasserstoffe werden fast quantitativ zu Acetylen umgesetzt; bei Gemischen von Stickstoff mit Kohlenwasserstoffen wird in der Glimmentladung Blausäure erhalten. Mit einer Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit der Gase geht eine Verbesserung der Energieausnutzung Hand in Hand.

Einleitung.

In theoretischer Hinsicht sind die Vorgänge bei Gasentladungen sehr eingehend studiert, und eine Reihe zusammenfassender Bearbeitungen über das umfangreiche Beobachtungsmaterial[1]) zeigt, dass sich die Physik der Gasentladungen nach ausserordentlich grossen Fortschritten der letzten Jahrzehnte gegenwärtig noch in einer starken Entwicklung befindet.

Die Anwendung der elektrischen Behandlung von Gasen für chemische Umsetzungen[2]), die technisch eine Bedeutung erlangt haben, beschränkt sich im wesentlichen auf zwei Entladungsformen: den elektrischen Lichtbogen (Synthese von Stickoxyden usw.) und die stille elektrische Entladung (Ozondarstellung).

Wir haben zahlreiche orientierende Vorversuche mit diesen beiden Arten der Gasentladung ausgeführt. Bei stillen elektrischen Entladungen in kohlenwasserstoffhaltigen Gasen in einem Temperatur-

---

[1]) Siehe z. B. R. Seeliger, Gasentladungen. 1927. Baer, Handb. d. Phys. **14**, S. 171. [2]) H. Silbermann, Die elektrische Behandlung von Gasen. Leipzig 1922.

bereich von —185° bis +750°, ebenso wie bei allen ausgeführten Lichtbogenversuchen, haben wir zwar Reaktionsprodukte erhalten, doch waren die Ausbeuten nicht zufriedenstellend[1]); wir gingen daher zu Versuchen bei vermindertem Druck über.

Die Glimmentladung hat praktische Verwendung bis heute nur in der Beleuchtungstechnik gefunden, in der meist Edelgase wegen ihrer chemischen Indifferenz verwendet werden, da alle anderen Gase, wie man seit langem weiss, unter diesen Bedingungen in irgendeiner Weise reagieren. Zu präparativen Zwecken hat man davon nur in ganz vereinzelten Fällen Gebrauch gemacht. Für aktiven Wasserstoff und aktiven Stickstoff ist die Glimmentladung die einzige, für andere sonst schwer darstellbare Stoffe, z. B. Wasserstoffsuperoxyd[2]) und gasförmige Metallhydride[3]) eine sehr brauchbare Darstellungsmethode.

Bekanntlich steigt bei elektrischen Entladungen unter vermindertem Druck die Zahl der reaktionsfähigen Moleküle in den Gasen stark an, wobei diese zu guten Leitern der Elektrizität werden. Diese Tatsache liess uns vermuten, dass mit solchen Glimmentladungen bei Gasreaktionen grössere Ausbeuten zu erzielen sein müssen, als mit sogenannten stillen elektrischen Entladungen, bei denen ein festes Dielektrikum hohe Energieausnutzung verhindert; auch bekannte spektroskopische Befunde, denen zufolge gewisse Banden von Kohlenwasserstoffspektren den Atomgruppen C_2 und CH zugeordnet werden, liessen solche Versuche aussichtsreich erscheinen.

Berthelot hatte gefunden, dass beim Durchschlagen eines elektrischen Funkens durch Methan mit einer Erniedrigung des Druckes von 400 bis 100 mm die sich allmählich einstellende Gleichgewichtskonzentration des Acetylens von 12% auf 3% sinkt[4]). Es konnte jedoch vermutet werden, dass bei noch niedrigeren Drucken unter dem Einfluss stärkerer Energiequellen labile Gleichgewichtszustände mit höheren C_2H_2-Konzentrationen möglich sind, die bei Anwendung strömender Gase für präparative Zwecke nutzbar gemacht werden können.

---

[1]) Eine Zusammenstellung der bis 1925 über stille elektrische Entladung erschienenen umfangreichen Literatur findet sich im Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie. Bd. II, 2, S. 1579 (E. Tiede). [2]) W. Fischer und M. Wolf, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 2956. 1911. [3]) F. Paneth, M. Mathies und E. Schmidt-Hebbel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**, 775. 1922. [4]) M. Berthelot, Ann. Chim. Phys. **18**, 4, 196. 1869. Les carbures d'hydrogène **1**, 46. 1901.

Die stufenweise Dehydrierung des Methans.

Berechnet man aus den Verbrennungswärmen der einfachsten Kohlenwasserstoffe[1]), des Kohlenstoffs[2]) und Wasserstoffs[3]) die bei der Bildung von Äthan, Äthylen, Acetylen und Kohlenstoff aus Methan erforderlichen Wärmemengen, so gelangt man zu folgenden Bruttogleichungen:

$$2\,CH_4 = C_2H_6 + H_2 \quad -13\,680\text{ cal} \quad -13\,680\text{ cal} \qquad (1)$$
$$2\,CH_4 = C_2H_4 + 2\,H_2 \quad -55\,560\text{ ,,} \quad -41\,880\text{ ,,} \qquad (2)$$
$$2\,CH_4 = C_2H_2 + 3\,H_2 \quad -90\,540\text{ ,,} \quad -34\,980\text{ ,,} \qquad (3)$$
$$2\,CH_4 = 2\,C + 4\,H_2 \quad -41\,620\text{ ,,} \quad +48\,920\text{ ,,} \qquad (4)$$

Es ist daraus zu ersehen, dass zum Abbau des Methans bis zum Kohlenstoff im ganzen weniger Energie erforderlich ist, als zur Bildung von Äthylen oder Acetylen. Diese überschlagsmässige Berechnung kann zur Beurteilung der Energiebilanz der Reaktionen dienen. Sie macht es verständlich, dass die vollkommene Spaltung des Methans in Wasserstoff und Kohlenstoff tatsächlich leichter durchzuführen ist als eine unvollständige Dehydrierung. Die primäre Bildung von freien Radikalen durch Abspaltung von Wasserstoff aus dem Methan erfordert viel grössere Energiebeträge, als die in obigen Gleichungen wiedergegebenen Wärmetönungen der Gesamtprozesse. Ausser den Verbindungswärmen von je zwei $-CH_3$, $=CH_2$ oder $\equiv CH$, bzw. der Sublimationswärme des Kohlenstoffs sind zu den angegebenen Werten für jedes gebildete H_2-Molekül noch etwa 100000 cal[4]), die Dissoziationswärme des Wasserstoffs, zu addieren, um ein Bild von den verschiedenen Energiemengen zu erhalten, die aufgewendet werden müssen, um nacheinander die vier Wasserstoffatome vom Methan loszutrennen. Die rechts von den Gleichungen angegebenen Differenzen der Wärmetönungen können nur unter der Voraussetzung, dass die bei der Verbindung der intermediär auftretenden Wasserstoffatome zu H_2-Molekülen freiwerdende Energie für die Reaktionen nutzbar wird[5]), für die annähernde Berechnung des summarischen Energiebedarfs herangezogen werden.

[1]) Berthelot und Matignon, Ann. Chim. Phys. (6) **30**, 547. 1893 (Landolt). [2]) Wert für Acetylenruss nach W. A. Roth und O. Döpke, Landolt-Börnstein Erg.-Bd., S. 867. [3]) Roth, Z. Elektrochem. **26**, 290. 1920 (Landolt). [4]) K. F. Bonhoffer, Erg. d. exakt. Naturw. **6**, 202. 1927. [5]) Die Ergebnisse der vor kurzem erschienenen Arbeiten über die Reaktionen des atomaren Wasserstoffs mit Kohlenwasserstoffen (K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, Z. physikal. Chem. (A) **139**, 64. 1928 und H. v. Wartenberg und G. Schultze, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 1. 1929 geben Anhaltspunkte dafür, dass diese Voraussetzung sicher zum Teil zutrifft.

Eine teilweise Dehydrierung des Methans ist natürlich nur möglich, wenn die freien Radikale zu grösseren Molekülen mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen zusammentreten, und wenn ein weiterer Zerfall dieser entstandenen Produkte in Kohlenstoff und Wasserstoff verhindert wird.

Die Zersetzung des Methans in Kohlenstoff und Wasserstoff ist jedenfalls ein viel komplizierterer Vorgang, als er durch die Gleichung (4) dargestellt wird. Der Abbau muss zunächst zu freien Radikalen und freien Wasserstoffatomen führen, deren Energieinhalt und Lebensdauer unter den jeweiligen Versuchsbedingungen von Einfluss auf den Ablauf der folgenden Reaktionen sein wird, für die es — der Mannigfaltigkeit der Reaktionsteilnehmer entsprechend — eine beträchtliche Anzahl von Möglichkeiten gibt. Eine theoretische Aufklärung dieses Reaktionsmechanismus, für die noch eine ganze Reihe anderer Faktoren berücksichtigt werden muss, interessierte uns aber zunächst weniger als die Frage, ob eine teilweise Dehydrierung des Methans auch durch Zuführung elektrischer Energie, unter möglichster Vermeidung einer thermischen Spaltung, zur Darstellung anderer Kohlenwasserstoffe geeignet ist, nachdem der Nachweis, dass dies auf rein thermischem Wege mit guten Ausbeuten durch sehr kurze Erhitzungsdauer möglich ist, durch die Synthese von Benzolkohlenwasserstoffen aus Methan vor kurzem erbracht worden ist[1]).

Durch Katalysatoren ist bei derartigen Reaktionen eine Verbesserung der Ausbeuten oder eine wesentliche Erniedrigung der Reaktionstemperaturen aus theoretischen Gründen nicht zu erwarten; der Abbau des Methans bis zum Kohlenstoff erfährt dadurch nur eine unerwünschte Beschleunigung[2]). Dieser Umstand und die Tatsache, dass von der primär für die Abtrennung der *H*-Atome aufzuwendenden Arbeit bei der Sekundärreaktion drei Viertel und mehr als freie Energie wieder in Erscheinung treten, sind ebenso wie die Lebensdauer der freien Radikale für die experimentelle Durchführung einer stufenweisen Dehydrierung, die zur Darstellung anderer Kohlenwasserstoffe führen soll, ohne dass *C*-Abscheidung erfolgt, von ausschlaggebender Bedeutung.

---

[1]) Franz Fischer, nach Versuchen in Gemeinschaft mit H. Pichler, K. Meyer und H. Koch, Brennstoffchemie **9**, 309. 1928. [2]) Siehe vorstehendes Zitat, wo ältere Literatur angegeben ist; ferner z. B. G. M. Schwab und E. Pietsch, Z. physikal. Chem. **121**, 189. 1926.

Schon BERTHELOT[1]) hat beobachtet, dass Acetylenbildung erfolgt, wenn man Leuchtgas durch ein enges Rohr gehen lässt, das von elektrischen Funken durchschlagen wird, wobei er, wie schon erwähnt, bei niedrigen Drucken kleinere Acetylenausbeuten erhielt, als bei Drucken über 400 mm. Ebenso ist es lange bekannt, dass bei Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf kohlenwasserstoffhaltige Gase Acetylen gebildet wird[2]), und diese Erscheinung ist schon mehrfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen[3]). Auch in der Patentliteratur der letzten Jahre finden sich über diesen Gegenstand verschiedene Angaben[4]). Es handelt sich dabei um Verfahren, welche sich im wesentlichen nur durch konstruktive Einzelheiten voneinander unterscheiden, und die das eine gemeinsam haben, dass die kohlenwasserstoffhaltigen Gase elektrische Lichtbogen bei Atmosphärendruck passieren, wobei Russabscheidung durch starkes Verdünnen des Ausgangsgases mit Wasserstoff verhindert werden soll. Über die erzielten Ausbeuten ist wenig bekannt, doch scheinen sie, auf angewandtes Methan berechnet, nicht sehr hoch zu sein. Bei diesen Anordnungen ist die Wirkung des elektrischen Lichtbogens, ebenso wie bei der Synthese von Stickoxyden, im wesentlichen eine thermische.

Unsere Vermutung, dass durch Anwendung von elektrischen Entladungen bei Unterdruck und durch grosse Strömungsgeschwindigkeiten der Reaktionsgase bei gleichzeitiger Vermeidung katalytischer Reaktionen günstige Bedingungen für die Ausführung endothermer Gasreaktionen bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen gegeben sein müssen, wurde durch die im folgenden beschriebenen Versuche bestätigt.

Versuchsanordnung.

Eine einfache Apparatur, die sich besonders zur raschen Durchführung von Versuchsreihen gut bewährt hat, ist in Fig. 1 gezeichnet. Das Ausgangsgas wird Bomben entnommen, durch die Gasuhr *A* gemessen und tritt durch das Nadelventil *B* in die Glasapparatur ein,

---

[1]) BERTHELOT, loc. cit. Ann. **123**, 211. 1862. Les carbures d'hydrogène 1851 bis 1901. [2]) BERTHELOT, Ann. **123**, 213. 1862. [3]) Siehe z. B. BONE und JERDAN, J. Chem. Soc. London **71**, 41. 1897. Weitere Literatur z. B. VOGEL, Handbuch für Acetylen, S. 30. [4]) FERDINAND GROSS, E.P. 211125 vom 2. Februar 1924. ANDRIESSEN und Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel, D.R.P. 406200. C. LONGHI, Chem. Ztrblt. **1927**, I, 548. I. G. Farbenindustrie A.-G., E.P. 269547. Siehe auch C. KRAUCH, New Service, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh (Referat: Brennstoffchemie **10**, 9. 1929).

in der durch die Kapselpumpe J der für den jeweiligen Versuch verwendete Druck aufrecht erhalten wird, welcher durch das Manometer C angezeigt wird. Das Zuleitungsrohr ist bei D gegabelt; das Gas wird durch die aus der Zeichnung ersichtliche symmetrische Anordnung an beiden Enden der Röhre F hinter den Elektroden EE in den Entladungsraum eingeführt und in der Mitte bei F durch die Pumpe J abgesaugt. Zur Bestimmung der Expansion wird die Endgasmenge durch eine zweite Gasuhr L gemessen. Durch das T-Stück K sind Gasproben für die Analyse leicht zu entnehmen.

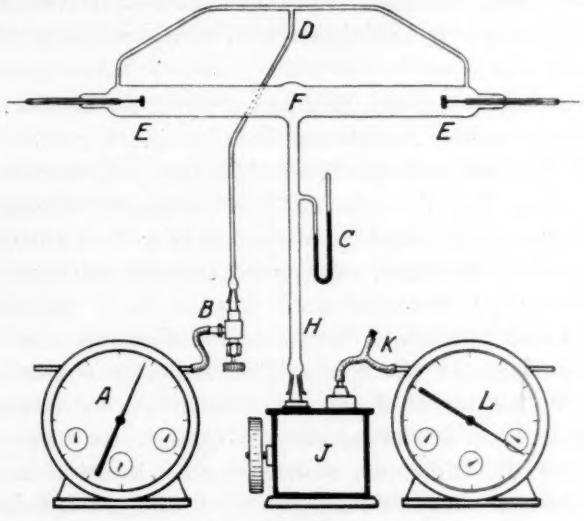

Fig. 1.

Die Entladungsröhren bestehen aus gewöhnlichem Glas und haben einen Durchmesser von 35 bis 60 mm. Die Elektroden EE, deren Abstand bei den verschiedenen Versuchen zwischen 20 und 120 cm, meist zwischen 40 und 60 cm gewählt war, sind aus V2A-Stahl hergestellt, der sich als besonders geeignet hierfür erwies, und mit Platinersatzdraht und Bleiglas in der gezeichneten Weise in die Röhre vakuumdicht eingeschmolzen.

Verwendet man Entladungsröhren, bei denen das durchladene Gas die Röhre nicht an einer von den Elektroden weit entfernten Stelle verlässt, sondern in der Nähe einer Elektrode, so wird diese schnell so stark erhitzt, dass eine starke thermische Zersetzung des Reaktionsgases eintritt. Durch intensive Kühlung dieser Elektrode

mit Eiswasser lässt sich dieser unerwünschte Effekt zwar verringern, katalytische Reaktionen unter Kohlenstoff- und Teerabscheidung können dadurch aber nicht vermieden werden. Bei der von uns gewählten Anordnung der Gaszuleitung an beiden Enden der Röhren werden die Elektroden durch den raschen Gasstrom ausreichend gekühlt, und gleichzeitig werden katalytische Reaktionen fast vollständig vermieden. In der Nähe der Elektroden findet in der Hauptsache die endotherme Spaltung der Kohlenwasserstoffe statt, während die exothermen Sekundärreaktionen im Gasstrom erst in einer gewissen Entfernung beginnen, wo sich nur noch Glaswandungen befinden, die eine geringe katalytische Wirkung auf diese Reaktionen haben[1]).

Eine Innenkühlung der Elektroden durch fliessendes Wasser ist bei der beschriebenen Anordnung überflüssig. Versuche haben gezeigt, dass dadurch nur der Nutzeffekt der aufgewandten Energie verringert wird. Für Versuche mit Strömungsgeschwindigkeiten von über 2000 Liter pro Stunde (das ist die Leistung einer Ölkapselpumpe, berechnet auf das Volumen, welches das Gas unter dem verminderten Druck in der Apparatur einnimmt), wurden bei *H* mehrere GAEDE-Pumpen parallel geschaltet. Vergleichende Analysen von Gasproben, die vor den Ölpumpen durch eine TÖPLER-Pumpe abgesaugt wurden mit dem Gas, das hinter *J* bei *K* entnommen war, haben so kleine Differenzen in der Zusammensetzung gezeigt, dass das Gas ohne weiteres durch die Ölpumpen gesaugt werden konnte, ohne Verluste an Kohlenwasserstoffen durch Lösung im Pumpenöl befürchten zu müssen.

Bei vielen Versuchen wurden die bei der Durchladung gebildeten schwerer flüchtigen Produkte ausgefroren, zu welchem Zweck zwischen Pumpe und Entladungsrohr zwei bis drei Kondensationsgefässe eingeschaltet wurden, die mit flüssiger Luft gekühlt waren. Diese Teile der Apparatur wurden durch mindestens 15 mm weite Glasleitungen verbunden und waren so eingerichtet, dass das Kondensat nach dem Auftauen gemessen und zur weiteren Untersuchung, z. B. durch fraktionierte Destillation, bequem entnommen werden konnte. Bei verschiedenen Versuchen, besonders bei kleiner Strömungsgeschwindigkeit, wurden statt Gasuhren Strömungsmesser benutzt. Die Röhren

[1]) Bei atomarem Wasserstoff ist die katalytische Wirkung von Gas und Metallen genau untersucht. Vgl. z. B. K. F. BONHOEFFER, loc. cit.

wurden mit hochgespanntem 50periodigem Wechselstrom betrieben, der aus einer Phase des 220-Volt-Drehstromnetzes durch übliche Transformatoren von 2·5 kVA und einem Umformerverhältnis 220/10000 hergestellt wurde. Durch Vorschaltwiderstände oder Drosselspulen im Primärkreis wurde die Elektrodenspannung reguliert.

Versuchsbedingungen.

Für die Erzielung bestimmter Umsetzungen mit guten Ausbeuten bei guter Ausnutzung der aufgewendeten Energie ist die richtige Wahl einer ganzen Reihe von Faktoren von Wichtigkeit. Sie stehen untereinander alle in funktioneller Abhängigkeit und kleine Änderungen eines einzigen dieser Faktoren können unter Umständen für das Eintreten einer Reaktion entscheidend sein. Aus den in den folgenden Kapiteln wiedergegebenen Versuchsergebnissen kann der Einfluss verschiedener Versuchsbedingungen zahlenmässig verfolgt werden. Es sei darüber folgendes vorausgeschickt:

Katalytische Einflüsse müssen möglichst vermieden werden, wie schon bei der Beschreibung der Versuchsanordnung betont worden ist.

Der Druck in der Röhre beeinflusst bekanntlich am meisten die Form der Entladung. Eine Vermeidung starker thermischer Wirkungen ist nur bis zu Drucken von höchstens 60 mm möglich, wo die Glimmentladung in die Form eines verdünnten Hochspannungsflammbogens übergeht. Als besonders günstig für unsere Versuche erwiesen sich Drucke von 40 bis 50 mm, bei denen die Entladung die Form eines breiten, bei Leuchtgas z. B. fahlblau leuchtenden Bandes hat; die Leitfähigkeit ist dabei trotz relativ niedriger Temperatur noch gross genug, um starke Belastungen zu ermöglichen. Bei niedrigeren Drucken werden die Ausbeuten an Reaktionsprodukten geringer. Bei Methan z. B. tritt weniger Acetylen auf und die Bildung anderer Kohlenwasserstoffe wird begünstigt. Da der bekannte Einfluss des Druckes auf die Einstellung von Gleichgewichten nach dem Massenwirkungsgesetz hier überlagert wird vom Einfluss des Druckes auf den Ionisierungsgrad, und da mit dem Druck gleichzeitig auch die Spannung, die Aufenthaltszeit in der Entladung usw. geändert werden, ist man hier zunächst ganz darauf angewiesen, den Einfluss rein empirisch zu ermitteln.

Der Elektrodenabstand ist massgebend für den Widerstand der Röhre; bei einer gegebenen Stromquelle ist die Elektrodenspan-

nung und damit für jedes Gas und jeden Druck die Energieaufnahme davon abhängig. Um z. B. die Maximalleistung eines vorhandenen Transformators voll auszunutzen, muss der Elektrodenabstand den jeweiligen Verhältnissen angepasst werden. Für die Bildung von Acetylen aus CH_4 sind bei dem bereits erwähnten Transformator 40 bis 50 cm am günstigsten. Bei grösseren Abständen wird die Äthan-, Propan- und Äthylenbildung zuungunsten der Acetylenbildung gefördert. Bei kleinerem Abstand wird der Umsatz ebenfalls geringer, und die Teer- und C-Abscheidung wird gefördert.

Die Belastung der Röhren ist von grossem Einfluss auf die Menge und Art der entstehenden Produkte. Sie ist z. B. für die Acetylenbildung am günstigsten, wenn sie so hoch gewählt wird, dass sich bei etwa 40 mm Druck an den Rohrwandungen eben ein schwacher brauner Teerbelag zu bilden beginnt. Wird mit geringen Spannungen und Strommengen gearbeitet, so geht der Abbau des Methans bei kleineren Ausbeuten nicht so weit wie bei starken Belastungen. CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2 treten nebeneinander in verschiedenen Mengenverhältnissen auf. Es existiert unter allen Umständen eine optimale Belastung für jede Reaktion, bei der höchste Umsätze zu erzielen sind.

Die Zusammensetzung des Ausgangsgases und die bei der Durchladung sich abspielenden Reaktionen sind massgebend für die Spannungen und Energiemengen, die angewendet werden müssen. Die günstigste Form der Röhren wird dementsprechend für jede Reaktion verschieden sein. In gewissen Fällen, wie z. B. besonders bei Kohlenwasserstoffen, kann eine Verdünnung mit Wasserstoff nützlich sein; es kann dadurch gelingen, auch bei geringeren Strömungsgeschwindigkeiten die Kohlenstoffabscheidung zu vermeiden und dadurch die Verwandlung in Acetylen quantitativ zu gestalten.

Die Aufenthaltszeit bzw. die Strömungsgeschwindigkeit des Gases in der Röhre ist ausschlaggebend für den Nutzeffekt der aufgewendeten Energie und ist auch von Einfluss auf die stattfindenden Reaktionen. Die Pumpenleistung ist daher ebenso in Rechnung zu setzen, wie der Durchmesser und die Länge der Röhre. Da für den Ablauf der meisten Reaktionen nur Bruchteile einer Sekunde nötig sind, kann eine weitere — für die Reaktionen unnötige oder sogar schädliche — Energiezufuhr zu den Reaktionsprodukten durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit verringert werden. Über diesen wichtigen Faktor wird weiter unten noch Näheres mitgeteilt.

Versuchsergebnisse.

a) Versuche mit hochprozentigem Methan.

Das Gas wurde bei 15 mm Druck und einem Elektrodenabstand von 20 cm mit einer stündlichen Strömungsgeschwindigkeit von 15 Liter durch eine Entladungsröhre geleitet, die mit etwa 0·7 kVA belastet war. In einem Ausfriergefäss, das zwischen Röhre und Pumpe eingebaut und auf —185° gekühlt war, wurde bei Einschalten des Stromes sofort eine starke Nebelbildung beobachtet, und das aus der Ölpumpe austretende Endgas zeigte gegenüber dem Ausgangsmethan eine Volumvermehrung von über 40%. Die Gase wurden analysiert und ergaben folgende Werte:

Tabelle 1.

s.K.W.	O_2	CO	H_2	CH_4	N_2	In Prozenten
0·5	0·6	1·3	0·4	93·6	3·6	Ausgangsgas
0·5	0·2	1·1	92·1	3·3	2·8	Endgas (hinter dem Ausfriergefäss)

Das Methan war also nach der Gleichung

$$2\,CH_4 = C_2H_2 + 3\,H_2$$

zum grössten Teil in Acetylen verwandelt, das in der gekühlten Vorlage ausgefroren war. Das Kondensat wurde aufgetaut, und eine Dichtebestimmung ergab ein Molgewicht von 26·2. Eine quantitative Acetylenbestimmung durch Fällung mit ammoniakalischer Cuprosalzlösung zeigte, dass 97% des kondensierten Gases aus Acetylen bestanden. Durch eine Kondensationsanalyse wurde festgestellt, dass die restlichen 3% andere Kohlenwasserstoffe mit zwei, drei und vier Kohlenstoffatomen waren.

Die prinzipielle Brauchbarkeit der Methode war durch diesen Versuch erwiesen, wenn sich auch eine ziemlich starke Teer- und Kohlenstoffabscheidung zunächst recht störend bemerkbar machte. Weitere Versuche haben gezeigt, dass sich bei geringeren Belastungen die Teerabscheidung weitgehend vermeiden lässt, dass damit aber gleichzeitig eine Verringerung der Ausbeuten stattfindet.

Durch Anwendung grösserer Strömungsgeschwindigkeiten lässt sich die Teerabscheidung verringern, ohne dass der Prozentsatz des umgesetzten Methans geringer wird. Die hierzu erforderlichen grossen Saugleistungen wurden jedoch von den uns momentan zur Verfügung

stehenden Pumpen nicht erreicht, und wir haben daher eine grössere Anzahl von Versuchen mit verdünntem Methan ausgeführt, bei dem sich auch bei kleinen Gasdurchsätzen eine Kohlenstoffabscheidung leicht vermeiden lässt.

b) Versuche mit verdünntem Methan.

Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurden alle Versuche mit demselben Gas ausgeführt, das wir mit 150 Atm. in eine Bombe gepresst hatten. Wir stellten keine besonderen Gemische her, sondern benutzten für die folgenden Versuche Leuchtgas mit 23·4% CH_4, das für den beabsichtigten Zweck sehr gut geeignet war.

In Tabelle 2 sind die Umsätze wiedergegeben, die das Gas bei einem typischen Versuch in der Glimmentladung erleidet. Die Versuchsbedingungen sind dabei folgende: Elektrodenabstand 40 cm, Druck 38 mm, Strömungsgeschwindigkeit 100 Liter pro Stunde (das sind 2000 Liter bei dem niedrigen Druck in der Röhre), Elektrodenspannung 5000 Volt, Belastung etwa 1 kW.

Tabelle 2.

	100 Liter Ausgangsgas	123 Liter Endgas	Differenz
CO_2	2·8 Liter	1·1 Liter	— 1·7 Liter
s. K. W. (C_2H_2-frei)	1·5 „	—	— 1·5 „
C_2H_2	—	10·9 „	+ 10·9 „
O_2	1·2 „	0·3 „	— 0·9 „
CO	5·4 „	9·3 „	+ 3·9 „
H_2	52·3 „	86·0 „	+ 33·7 „
CH_4	23·4 „	1·8 „	— 21·6 „
N_2	13·4 „	13·2 „	— 0·2 „
HCN-Gas . . .	—	0·4 „	+ 0·4 „
	100 Liter	123·0 Liter	+ 23·0 Liter

Die erste Spalte der Tabelle 2 gibt die prozentische Zusammensetzung des verwendeten Gases wieder. Die Volumenzunahme bei der Durchladung beträgt 23%.

Man sieht, dass der grösste Teil des Methans und die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die bei dem verwendeten Gas acetylenfrei waren, verschwunden sind, und dass dafür Acetylen und Wasserstoff entstanden sind. Die Umsetzungen der anderen Bestandteile des Gases sind demgegenüber nur von untergeordneter Bedeutung; Leuchtgas

konnte also unbedenklich statt eines synthetischen CH_4—H_2-Gemisches verwendet werden. Kohlensäure und Sauerstoff sind zum grossen Teil verschwunden, Kohlenoxyd ist vermehrt und etwas Blausäure neu gebildet. Vom Methan und den anderen Kohlenwasserstoffen (s. K.W. als C_2 gerechnet) erscheinen nach der Reaktion

als Acetylen	88·3%
„ Blausäure	1·5%
„ Kohlenoxyd	8·3%
„ Teer und flüssige Produkte . . .	1·1%
unverändert	6·8%

In Tabelle 3 sind auszugsweise einige der vielen ausgeführten Versuche zusammengestellt. Versuch Nr. 1 bis 7 sind mit einem Elektrodenabstand von 60 cm, Nr. 8 bis 16 mit 40 cm ausgeführt. Aus den drei ersten Versuchen ist zu entnehmen, dass bei kleinen Drucken und geringen Belastungen mehr Äthan als Acetylen entsteht, und dass bei 2 mm Druck von dem umgesetzten Methan ein grosser Teil in schwerer flüchtige Kohlenwasserstoffe verwandelt wird, die in der Tabelle nicht mit angegeben sind. Der Einfluss steigender Energiebelastung der Röhre wird aus den Versuchen Nr. 4 bis 7 besonders deutlich. Mit einer von 0·5 bis 1·5 kVA steigenden Energiezufuhr findet ein Ansteigen der Expansion von 6·5 bis 18%, und im Endgas ein Anwachsen des Acetylengehalts von 2·5 auf 8·5% statt. Gleichzeitig wird damit auch die Menge des gebildeten Äthans geringer. Bei Überlastung der Röhre wird schliesslich die C_2H_2-Bildung wieder zugunsten der C-Abscheidung zurückgedrängt.

Die Versuche Nr. 8 bis 16 sind nach steigenden Energieausbeuten geordnet, welche in Spalte XI in Kilowattstunden angegeben sind, welche für die Darstellung von 1 m³ Acetylen aufgewendet werden müssen. Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgases (Spalte II), bzw. abnehmender Aufenthaltszeit desselben in der Entladungsbahn bemerkt man ein schnelles Sinken des Energiebedarfs. Die auf Methan berechnete Ausbeute an Acetylen ist, wie ein Vergleich der Zahlen in Spalte I, VII und IX zeigt, bei 40 bis 50 mm am besten, und aus dem letzten Versuch in der Tabelle geht deutlich hervor, dass nicht nur die Strömungsgeschwindigkeit, sondern auch der Druck des Gases auf die Energieausnutzung von entscheidendem Einfluss ist. Mit der höchsten angewandten Strömungsgeschwindigkeit

Tabelle 3.

Versuch Nr.	p mm Hg	Liter / Stunde	Sek.[1]	Volt[2]	kVA[3]	Exp. Prozent	CH_4	C_2H_6	C_2H_2[4]	H_2	kVAh pro cbm C_2H_2
							Prozent im Endgas				
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
1	2	2·5	2·0	2000	0·16	3	7·6	2·0	0·4	66·1	16000
2	5	9·5	1·3	2300	0·17	4	15·2	3·1	0·4	59·8	4250
3	10	22	1·1	3650	0·28	4	19·4	1·9	0·9	56·5	1400
4	20	55	0·9	5900	0·52	6·5	18·9	1·6	2·5	54·6	340
5	20	55	0·8	5450	0·72	9	15·6	0·9	3·9	57·3	310
6	20	55	0·8	5770	1·0	12·5	9·4	0·4	7·3	62·0	280
7	20	55	0·8	6810	1·5	18	3·9	—	8·5	65·5	283
8	32	39	1·8	3800	0·81	11	13·2	—	4·9	59·5	366
9	41	58	1·6	5200	1·14	21	1·5	—	9·2	69·2	178
10	38	120	0·8	6400	1·4	22	1·8	—	9·2	69·7	92
11	55	200	0·7	5450	1·2	15	8·8	—	6·9	64·0	75
12	58	240	0·6	6800	1·5	20	3·9	—	8·9	68·0	91
13	54	440	0·37	6800	1·5	21	11·6	—	6·0	59·9	47
14	60	460	0·38	6600	1·45	22	12·5	—	5·8	60·9	45
15	60	460	0·35	6800	1·6	31	6·5	—	7·4	65·8	37
16	50	370	0·37	5450	1·3	35	4·8	—	8·5	67·7	31

von 460 Liter Ausgangsgas, bzw. mit der kürzesten in der Tabelle angegebenen Aufenthaltszeit des Gases im Entladungsraum von 0·35 Sekunden, ist noch kein Maximum der Energieausbeute erreicht; aus dem Verlauf der Zahlenreihen II und XI kann man mit einer weiteren wesentlichen Verbesserung des Nutzeffekts bei Anwendung noch grösserer Strömungsgeschwindigkeiten rechnen. Ein Teil der aufgewendeten Energie erscheint natürlich nachher als Verbrennungswärme der Reaktionsprodukte wieder. Der Heizwert eines Endgases mit 8 bis 9% C_2H_2 ist pro Kubikmeter ungefähr derselbe wie der des Ausgangsgases mit 23% CH_4, das Volumen steigt bei der Reaktion um etwa ein Viertel. Nach der Gleichung

[1]) Aufenthaltszeit des Gases in der Röhre. [2]) Die Voltzahl ist bei allen Versuchsreihen aus dem Übersetzungsverhältnis des Transformators 220/10000 und der gemessenen Primärspannung berechnet. [3]) Die hier angegebenen Zahlen geben die Primäraufnahme des Umformers wieder, also untere Grenzwerte für den Nutzeffekt, die noch den Wirkungsgrad des Transformators und die Verluste durch Phasenverschiebung einschliessen. [4]) Bei den Versuchen Nr. 8 bis 16 100%iges Acetylen; nur bei den Versuchen, bei denen auch Äthan auftritt, mehr oder weniger äthylenhaltig. Die Werte sind durch Absorption in rauchender Schwefelsäure erhalten, und in einzelnen Fällen wurde C_2H_2 getrennt durch Ausfällung von Acetylenkupfer bestimmt.

$$2\ CH_4 = C_2H_2 + 3\ H_2 - 91\ \text{Cal}$$

sind pro Kubikmeter Acetylen theoretisch etwa 4000 Cal nötig, die 4·6 kW-Stunden entsprechen. Die aufgewendete Energie ist also z. B. bei Versuch Nr. 16 mit einem Nutzeffekt von 15% verbraucht worden, wenn man von der zur Dissoziation der CH_4-Moleküle nötigen Energie, die mehr als den vierfachen Betrag hat, absieht; ein Teil davon wird dem System durch die bei der Bildung von H_2-Molekülen freiwerdende Wärme wieder zugeführt.

Einen besseren Einblick in den Verlauf der Reaktionen in der Entladung geben Versuche, die wir mit einer Röhre von 120 cm Elektrodenabstand in Angriff genommen haben, bei der an acht Stellen von der Elektrode bis zur Gasaustrittsstelle durch T-Stücke Gasproben abgepumpt werden können. Es sei darüber zunächst nur folgendes mitgeteilt: Auf dem Weg durch die Entladung ändert sich die Zusammensetzung des Gases kontinuierlich. Der Methangehalt nimmt ziemlich gleichmässig ab, das Verhältnis von C_2H_6 und C_2H_4 zu C_2H_2 verschiebt sich bei längerem Weg zu steigendem Acetylengehalt. In Übereinstimmung damit steht die Beobachtung, dass eine Teerabscheidung bei stärkeren Belastungen stets in der Mitte der Röhre beginnt.

c) Weitere Versuche über Reaktionen in der Glimmentladung.

Ein teeriger Belag an den Wänden der Durchladungsröhren lässt sich leicht dadurch entfernen, dass man Luft, Wasserstoff, Wassergas usw. durch die Röhre leitet und dabei gleichzeitig die Glimmentladung einschaltet. Bei Anwendung von Luft entsteht CO_2 und ebenso wie beim Durchladen von Luft allein beträchtliche Mengen von Stickoxyden. Beim Durchladen mit Wasserstoff kann der Belag ziemlich quantitativ in Acetylen verwandelt werden. Ebenso ist es möglich, aus beliebigen anderen organischen Substanzen Acetylen darzustellen. Wird z. B. Naphthalin oder Anthracen mit Wasserstoff vermischt der Durchladung ausgesetzt, so vollzieht sich der Abbau zu Acetylen fast restlos.

Bei Anwesenheit von Stickstoff neben Kohlenwasserstoffen wird bei der Durchladung immer etwas Blausäure gebildet, wie oben bei Tabelle 2 schon erwähnt worden ist. Verwendet man Stickstoff im Überschuss, so gelingt es, Methan zum grössten Teil in Blausäure umzusetzen; die Acetylenbildung wird dabei sehr weitgehend zurückgedrängt.

Ebenso verläuft die Reaktion

$$C_{10}H_8 + H_2 + 5N_2 = 10HCN$$

glatt und fast quantitativ, wenn man Naphthalin langsam in eine Röhre sublimiert, in der Stickstoff durchladen wird.

Die beschriebene Methode ist einer sehr vielseitigen Anwendung für chemische Umsetzungen und Synthesen fähig. Über weitere Versuchsergebnisse, die wir in unseren Apparaten mit anderen Ausgangsgasen erhalten, werden wir demnächst berichten.

Wir danken Herrn Dr. A. Pranschke für die Ausführung zahlreicher Versuche und Fräulein U. Stutz für die Ausführung zahlreicher Gasanalysen.

Beiträge zur Kenntnis der elektrolytischen Lösungskräfte und des elektrolytischen Ionenzustandes. VI[1]).

Die Abweichungen vom Verdünnungsgesetz vom Standpunkt der interionischen Kräfte und von dem der Lösungskräfte. Die Absorptionsspektren starker und schwacher Elektrolyte und ihre einheitliche Deutung.

Von

Karl Fredenhagen.

(Eingegangen am 18. 3. 29.)

Inhalt.

Es wird zunächst der Nachweis geführt, dass die Theorie der interionischen Kräfte und die der Lösungskräfte trotz verschiedener Annahmen zu dem gleichen Ergebnis führen, dass nämlich die Lösungskräfte im Gebiet der verdünnten Lösungen mit zunehmender Konzentration anwachsen. Gegen die der Theorie der interionischen Kräfte zugrunde liegenden Annahmen, dass die Lösungsionen solvatisierte Gasionen sind, und dass die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem von der Konzentration unabhängig sind, werden Einwände erhoben. Es wird gezeigt, dass man auf Grund anderer Annahmen, welche durch die Erfahrung besser gestützt sind, zu den gleichen Ergebnissen gelangt und hierbei zugleich Anschluss an das allgemeine Problem der Lösungskräfte gewinnt.

Es wird ferner gezeigt, dass die von mir gegebene Auffassung vom Wesen des elektrolytischen Ionenzustands zu einer ungezwungenen und einheitlichen Deutung der Lichtabsorption starker und schwacher Elektrolyte führt.

Die Abweichungen vom Verdünnungsgesetz vom Standpunkt der interionischen Kräfte und von dem der Lösungskräfte.

Nachweis, dass beide Theorien trotz verschiedener Annahmen zu demselben Ergebnis führen.

Bei der Darstellung der Abweichungen vom Verdünnungsgesetz vom Standpunkt der interionischen Kräfte folge ich der zusammenfassenden Darstellung, welche E. HÜCKEL dieser Theorie gegeben hat[2]).

Für das chemische Potential eines idealen Gases (E) setzt HÜCKEL[3]) in bekannter Weise den folgenden Ausdruck, in dem ich

[1]) Die vorhergehenden Arbeiten siehe Z. physikal. Chem. I: **128**, 1. 1927. II: **128**, 239. 1927. III: **134**, 33. 1928. IV: **140**, 65. 1929. V: **140**, 435. 1929. Diese Arbeiten sind im folgenden kurz mit I, II, III, IV und V zitiert. [2]) E. HÜCKEL, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **3**, 199. 1924. Julius Springer, Berlin. [3]) E. HÜCKEL, loc. cit., S. 228.

nur die Bezeichnungen geändert habe, um den Anschluss an meine früheren Arbeiten zu erleichtern:

$$\mu_{(E)} = RT \ln k_{(E)} + RT \ln c_{(E)}. \tag{1}$$

Hierin bedeutet $k_{(E)}$ die Potentialkonstante des idealen Gases E und $c(E)$ seine Konzentration. Für ideal gelöste Stoffe gilt analog:

$$\mu'_{(E)} = RT \ln k'_{(E)} + RT \ln c'_{(E)}. \tag{2}$$

Die Indices in dieser Gleichung sollen andeuten, dass es sich hier um die flüssige Phase handelt.

Die Potentialkonstante $k'_{(E)}$ für gelöste Stoffe enthält nach HÜCKEL auch die Kräfte zwischen Lösungsmittel und Gelöstem, von denen aber ausdrücklich angenommen wird, dass sie unabhängig von den Konzentrationen sind. Gehen wir von idealen zu wirklichen Lösungen über, so haben wir nach HÜCKEL für das chemische Potential gelöster Stoffe den Ausdruck zu setzen:

$$\mu'_{(E)} = RT \ln k'_{(E)} + RT \ln c'(E) f(i). \tag{3}$$

Auch hier wird angenommen, dass die Konstante $k'_{(E)}$, welche die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel enthält, unabhängig von der Konzentration ist, dagegen wird hinsichtlich des Konzentrationsgliedes die neue Annahme eingeführt, dass das chemische Potential nicht mehr wie bei einer idealen Lösung durch die Konzentration des gelösten Stoffes, sondern durch $c_{(E)} \cdot f(i)$ bestimmt ist. Hierin bedeutet $f(i)$ den von der Konzentration abhängigen Aktivitätskoeffizienten. Nach der Theorie der interionischen Kräfte hat dieser Aktivitätskoeffizient seine Ursache in den zwischen den Ionen bestehenden elektrostatischen Kräften und ist in dem Bereich verdünnter Lösungen < 1.

Gegen den so ausserordentlich einfachen und einleuchtenden Gedankengang der interionischen Kräfte, dass die Zustandsgleichung der elektrolytischen Ionen gleich der eines idealen Gases mit Überlagerung der elektrostatischen Anziehungskräfte ist, habe ich das folgende Bedenken. Der Ansatz wäre berechtigt, wenn die Lösungsionen solvatisierte Gasionen wären, deren Ladungszustand für sich beständig wäre, etwa in dem von dieser Theorie wohl auch angenommenen Sinne, dass mit dem Aufhören der Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel die freien Gasionen übrig bleiben. Ich glaube im Gegensatz hierzu nachgewiesen zu haben, dass der Ladungszustand der Lösungsionen erst durch die Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel zustande kommt

und ohne diese Wechselwirkungen nicht existenzfähig ist, so dass auch mit dem Aufhören dieser Wechselwirkungen die Lösungsionen nicht als Gasionen, sondern als neutrale Gasatome zurückbleiben[1]).

Nach meiner in V ausführlich begründeten Auffassung kommt der Ladungszustand der Lösungsionen dadurch zustande, dass die neutralen Gasatome mit einem der beiden binären Zerfallteile der Lösungsmittelmoleküle, und zwar mit demjenigen, zu dem sie die grössere chemische Verwandtschaft besitzen, in Reaktion treten und mit ihm sozusagen eine Art lockerer Dipole bilden. Die Ladungen der Lösungsionen sind nach meiner Auffassung an diese spezifisch chemischen Wechselwirkungen gebunden, so dass die Lösungsionen mit dem Aufhören dieser chemischen Wechselwirkungen in den Zustand der neutralen Gasatome zurückkehren. Wenn dies aber der Fall ist, so kann sich die elektrostatische Wirkung der Ladungen der Lösungsionen nicht in demselben Sinne äussern, als wenn der Ladungszustand der Lösungsionen für sich allein beständig wäre. Dagegen kann man, aus den auch nach meiner Auffassung übrigbleibenden elektrostatischen Wirkungen der Lösungsionen — wie wir weiter unten noch näher sehen werden — zwanglos die Folgerung ableiten, dass durch sie die Lösungsmittelmoleküle im Sinne der Theorie der Elektrostriktion polarisiert und das Lösungsmittel in seinen Binnenkräften und damit in seinem Lösungsvermögen verändert wird. Von diesen Überlegungen ausgehend, habe ich im Gegensatz zu den Ansätzen der interionischen Kräfte die Abweichungen vom Verdünnungsgesetz durch die Annahme zu erklären versucht, dass im Gebiet der verdünnten Lösungen keine Beeinflussungen der Ionen untereinander stattfinden,

[1]) Der Unterschied zwischen beiden Auffassungen lässt sich auch in folgender Weise formulieren. Nach der Theorie der interionischen Kräfte sind die Lösungsionen solvatisierte Gasionen, d. h. geladene Teilchen, welche vermöge ihrer Ladungen nach den Gesetzen der Elektrostatik Lösungsmittelmoleküle anlagern. Die auf dieser Annahme beruhende elektrostatische Theorie der elektrolytischen Dissoziation vermag den bei den elektrolytischen Dissoziationsvorgängen vorhandenen spezifischen Einflüssen, wie sie in der von mir nachgewiesenen starken Abhängigkeit der elektrolytischen Verteilungszahlen von der Natur der Lösungsmittel (IV, S. 71 und 75) zum Ausdruck kommen, nicht zu erklären. Hier setzt die von mir aufgestellte Theorie der elektrolytischen Lösungskräfte ein, welche die Ursache der elektrolytischen Dissoziation in spezifisch chemischen von dem Zustand der Lösungsmittel abhängigen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem sieht, und zugleich den Ladungszustand der Lösungsionen durch die Betätigung der Lösungsaffinitäten zu erklären versucht.

dass dagegen die Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel konzentrationsabhängig sind, gemäss dem Ansatz:

$$\mu'_{(E)} = RT \ln k'_{0(E)} f(c) + RT \ln c(E). \tag{4}$$

Hierin bedeutet k'_0 die Potentialkonstante bei unendlicher Verdünnung und $f(c)$ den Koeffizienten, um den sich $k'_{(E)}$ bei der endlichen Konzentration c verändert.

Diesem Ansatz liegen weiter noch folgende Überlegungen zugrunde. Nach der von mir in meinen früheren Arbeiten, besonders in V entwickelten Theorie der elektrolytischen Lösungskräfte hängen die zwischen Lösungsmittel und Gelöstem stattfindenden Wechselwirkungen von den zwischen den Molekülen des Lösungsmittels vorhandenen VAN DER WAALSschen Anziehungskräften oder kurz von den Binnenkräften ab, und zwar in dem Sinne, dass die stattfindenden Wechselwirkungen mit den Binnenkräften zunehmen. Je mehr aber diese Wechselwirkungen zunehmen, um so mehr wird die Potentialkonstante $k'_{(E)}$ erniedrigt. Da es nun ganz unzweifelhaft ist, dass durch die Auflösung der Elektrolyte die Binnenkräfte vergrössert werden, und da diese Vergrösserung eine Funktion der Konzentration der Elektrolyte ist — die näheren Einzelheiten werden wir nachstehend noch ausführlicher erörtern — so muss die Potentialkonstante $k'_{(E)}$ im Gebiet der verdünnten Lösungen mit der Konzentration abnehmen, d. h. es muss $f(c) < 1$ sein.

Wir wollen nun sehen, inwiefern die Ansätze (3) und (4) voneinander verschieden sind. Wir wollen zu diesem Zweck das Verteilungsgleichgewicht mit der Gasphase betrachten. In der Gasphase über verdünnten Lösungen sind die Konzentrationen der einzelnen Stoffe in der Regel so klein, dass die Gasgesetze gültig sind und wir demgemäss für die chemischen Potentiale der einzelnen Komponenten der Gasphase die Ausdrücke gemäss Gleichung (1) einsetzen können.

Im Verteilungsgleichgewicht sind die chemischen Potentiale der einzelnen Stoffe in beiden Phasen einander gleich[1]) und es folgt dem-

---

[1]) Ich habe in V darauf hingewiesen, dass das Massenwirkungsgesetz ein thermodynamisches Gesetz ist, das als solches stets gültig sein muss, sofern es nur richtig formuliert ist. Richtige Formulierungen liefert ohne weiteres die Anwendung der chemischen Potentiale. Für die Reaktion

$$n_1(A) + n_2(B) = n_3(C) + n_4(D) \tag{1}$$

hat das Massenwirkungsgesetz dann die Form:

$$n_1\mu(A) + n_2\mu(B) = n_3\mu(C) + n_4\mu(D). \tag{2}$$

gemäss bei Gleichsetzung von (1) und (3) gemäss den interionischen Kräften:

$$k_{(E)} \cdot c_{(E)} = k'_{(E)} \cdot c'(\dot{E}) f(i) \tag{5}$$

oder wenn wir das Verhältnis der Konzentrationen bilden:

$$\frac{c'(\dot{E})}{c(E)} = \frac{k_{(E)}}{k'_{(E)} \cdot f(i)}. \tag{5a}$$

Bei der von mir vertretenen Auffassung der mit der Konzentration veränderlichen Lösungskräfte folgt aus der Gleichsetzung von (1) und (4)

$$k_{(E)} \cdot c_{(E)} = k'_{0(E)} \cdot f(c) \cdot c(\dot{E}) \tag{6}$$

oder

$$\frac{c'(\dot{E})}{c(E)} = \frac{k_{(E)}}{k'_{0(E)} \cdot f(c)}. \tag{6a}$$

Man sieht, dass die Ausdrücke (5a) und (6a) miteinander identisch sind, da ja die beiden eingeführten Koeffizienten $f(i)$ und $f(c)$ mit der Konzentration abnehmen.

Sofern für alle Reaktionsteilnehmer die Gasgesetze gelten, folgt aus (2) die bekannte Konzentrationsfunktion:

$$\frac{c_{(A)}^{n_1} \cdot c_{(B)}^{n_2}}{c_{(C)}^{n_3} \cdot c_{(D)}^{n_4}} = K. \tag{3}$$

Da diese Gleichung nur unter der Bedingung der Gültigkeit der Gasgesetze gilt, habe ich vorgeschlagen, sie im Gegensatz zu dem in (2) formulierten, stets gültigen „Massenwirkungsgesetz" nicht mit diesem Namen, sondern im Anschluss an die bekannte häufigste Anwendungsform dieses Gesetzes als „Verdünnungsgesetz" zu bezeichnen.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Verteilung der Stoffe zwischen zwei Phasen. Der Verteilungssatz in der Form

$$\mu(A) = \mu'(A) \tag{4}$$

ist ein thermodynamisches Gesetz und stets gültig. Die unter dem Namen des Henryschen Gesetzes bekannte Konzentrationsfunktion

$$\frac{c'_{(A)}}{c_{(A)\,i}} = P_{(A)} \tag{5}$$

ist dagegen nur gültig, wenn für A in beiden Phasen die Gasgesetze gelten.

Ich möchte daher vorschlagen, von dem „Verteilungsgesetz" nur dann zu sprechen, wenn eine thermodynamisch einwandfreie Formulierung gemäss Gleichung (4) vorliegt. Sofern es sich aber nur um das in Gleichung (5) dargestellte Teilungsverhältnis zwischen zwei Phasen handelt, das eben nur unter gewissen Bedingungen konstant zu sein braucht, schlage ich vor, von dem Henryschen Gesetz oder von dem Satz des konstanten Teilungsverhältnisses zu sprechen. Ich werde im folgenden in dieser Weise verfahren und glaube, dass sich hierbei manche Missverständnisse vermeiden lassen.

Setzen wir noch gemäss Gleichung (7) für unendliche Verdünnung $\lim c = 0$

$$\frac{c'(\overset{+}{E})}{c(E)} = \frac{k_{(E)}}{k'_{0(E)}} = P_{(E)_0}, \tag{7}$$

worin $P_{(E)_0}$ die von mir definierte elektrolytische Verteilungszahl Gasatom-Lösungsion für den Grenzfall unendlicher Verdünnung bedeutet, so folgt für die beliebige Konzentration c im Gebiet der verdünnten Lösungen

$$\frac{c'(\overset{+}{E})}{c(E)} = P_{(E)_0} \cdot f'(c) = P_{(E)c}, \tag{8}$$

worin $f'(c)$ nunmehr >1 ist und $P_{(E)c}$ die Verteilungszahl bei der Konzentration c bedeutet.

In Worten bedeutet diese Gleichung, dass die elektrolytischen Verteilungszahlen von der Konzentration abhängig sind und im Gebiet der verdünnten Lösungen mit zunehmender Konzentration anwachsen. Wenn wir also in der Gasphase die Konzentration vergrössern, so wächst die Konzentration in der Flüssigkeitsphase nicht in gleichem Betrag, sondern verstärkt an. Die bekannten, bei den starken Elektrolyten vorhandenen Abweichungen vom Verdünnungsgesetz lassen sich also, wie ich wohl nicht näher auszuführen brauche, darauf zurückführen, dass der Henrysche Satz für die Verteilung Gasatom-Lösungsion keine Gültigkeit besitzt, sondern dass die entsprechenden elektrolytischen Verteilungszahlen im Gebiet der verdünnten Lösungen mit der Konzentration zunehmen.

In dem Endergebnis führen also die Ansätze der interionischen Kräfte und der Lösungskräfte zu der gleichen Forderung, dass die Lösungskräfte mit der Konzentration anwachsen. Eine Verschiedenheit beider Auffassungen kann also nur in der Erklärung liegen, wie die Vergrösserung der Lösungskräfte zustande kommt. Ich will nun im folgenden zunächst darlegen, welche Einwände mir gegen die Grundannahmen der interionischen Kräfte zu bestehen scheinen, und dann ausführen, wie die Berechnung der Abweichungen von der von mir erstrebten Theorie der Lösungskräfte aus durchgeführt werden müsste.

Zunächst darf ich wohl darauf hinweisen, dass die Theorie der interionischen Kräfte nur die Abweichungen vom Henry-Satz behandelt und die Frage nach der Ursache der Löslichkeiten, wie die nach dem Zustandekommen und dem Wesen der elektrischen Ladungen der Lösungsionen unerörtert lässt.

Gegen die Theorie der interionischen Kräfte besteht dann vor allem der Einwand, dass sie die beim Auflösen der Elektrolyte doch ganz offensichtlich eintretenden Veränderungen der Lösungsmittel unberücksichtigt lässt, und, wie ich vorhin schon ausgeführt habe, die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem als konzentrationsunabhängig ansetzt.

Bei der Theorie der interionischen Kräfte besteht ferner eine noch nicht überwundene Schwierigkeit in der Annahme, dass sich die entgegengesetzt geladenen Ionen zwar gegenseitig anziehen, dass aber diese Anziehung nicht zu einer Vereinigung führt.

Die Theorie der interionischen Kräfte ist entwickelt worden, um der experimentellen Erfahrungstatsache gerecht zu werden, dass die Abweichungen vom Verdünnungsgesetz in erster Linie nur von den Ladungen der Ionen abhängen, und dass die individuelle Natur der einzelnen Ionen hierbei nur die Rolle einer Korrektionsgrösse spielt. Um die Berechnungen durchführen zu können, bedarf die Theorie ausser ihrer Grundannahme, dass die Lösungsionen solvatisierte Gasionen sind, einer Reihe von Hilfsannahmen über die Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel, über deren Änderung in der Nähe der Ionen, über die Grösse der Ionenradien usw. Diese notwendigen Hilfsannahmen aber sind bis heute, wie sowohl von HÜCKEL als auch von W. ORTHMANN[1]) dargelegt, nicht derart, dass man sagen könnte, dass die Berechnungen nur mit Hilfe dieser bestimmten Annahmen und nicht etwa in anderer Weise durchgeführt werden könnten. Bei der Einführung anderer Annahmen, wie wir sie sofort entwickeln werden, muss natürlich verlangt werden, dass sie in gleicher Weise wie die elektrostatische Theorie der elektrolytischen Dissoziation, der experimentellen Erfahrungstatsache Rechnung tragen, dass die Abweichungen vom Verdünnungsgesetz in erster Linie von den Ladungen, oder was wohl dasselbe ist, von der Wertigkeit der Ionen abhängen.

Die Abweichungen vom Verdünnungsgesetz vom Standpunkt der mit der Konzentration veränderlichen Lösungskräfte.

Wenn wir nunmehr versuchen wollen, die Abweichungen vom Verdünnungsgesetz von dem Gesichtspunkt aus zu erklären, dass die elektrolytischen Verteilungszahlen im Gebiet der verdünnten Lö-

[1]) W. ORTHMANN, Kritische Arbeiten zur elektrostatischen Theorie der starken Elektrolyte. Ergebn. d. exakt. Naturwiss. Julius Springer, Berlin 1927.

sungen mit der Konzentration zunehmen, so müssen wir der eben besprochenen experimentellen Grundlage der ganzen neueren Theorien gerecht werden. Gerade diese Zusammenhänge aber ergeben sich in zwangloser Weise. Ich habe in der vorhergehenden Arbeit dargelegt, wie wir uns die Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und den in die Lösungsionen übergehenden Atomen zu denken haben. Es handelt sich hierbei um die Betätigung chemischer Affinitäten. Durch diese werden aber von den Molekülen des Lösungsmittels nur diejenigen beeinflusst, mit denen die Lösungsionen in Wechselwirkung treten, also nur die direkt benachbarten Moleküle. Die Abweichungen vom Verdünnungsgesetz im Gebiet der verdünnten Lösungen sind aber nur zu erklären, wenn die Lösungsmittelmoleküle durch die Auflösung der Elektrolyte in ihrer Gesamtheit eine Beeinflussung erleiden, welche sich auch auf solche Moleküle erstreckt, die nicht in direkter Nachbarschaft der Lösungsionen liegen. Eine solche Beeinflussung kommt aber durch die elektrostatischen Komponenten der Lösungsaffinitäten zustande.

Nach den Ausführungen der vorhergehenden Arbeit erfolgt bei den elektrolytischen Lösungskräften die Betätigung der Lösungsaffinitäten in der Weise, dass die Bindungselektronen von dem kathodischen auf den anodischen Bestandteil übergehen und die unter dem Einfluss der Lösungsaffinitäten in den Lösungsionenzustand übergehenden Gasatome hierdurch zugleich ihren Ladungszustand erhalten. Durch diese Ladungen aber wird in Verbindung mit dem Dipolcharakter der Lösungsmittelmoleküle das Lösungsmittel selbst beeinflusst, und zwar in dem Sinne der von P. Drude und W. Nernst[1]) entwickelten Theorie der Elektrostriktion, wobei in Übereinstimmung mit diesen Forschern angenommen wird, dass zugleich mit der Elektrostriktion eine Vergrösserung der Binnenkräfte des Lösungsmittels eintritt. Gegenüber der von P. Drude und W. Nernst durchgeführten Berechnung der Elektrostriktion müsste die Rechnung von meinem Standpunkte aus freilich etwas anders geführt werden, da die Lösungsionen nach meiner Auffassung erst durch die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel entstehen und also sozusagen eine Art lockerer Dipole darstellen. Eine Diskussion über diese Fragen hat Herrn Priv.-Doz. Dr. Gerhard Jung veranlasst durchzurechnen, welcher Striktions-

[1]) P. Drude und W. Nernst, Z. physikal. Chem. 15, 79. 1894. W. Nernst, Theoretische Chemie, 11. bis 15. Aufl., S. 456. Stuttgart 1926.

effekt bei Auflösung von Dipolen zu erwarten ist. Das Ergebnis dieser Rechnung, die von ihm in nachstehender Arbeit mitgeteilt ist, geht dahin, dass freie Ionen und Dipole Effekte gleicher Grössenordnung hervorrufen. Dieses Ergebnis ist übrigens in bester Übereinstimmung mit dem von G. Tammann in seinen weiter unten noch näher erwähnten Arbeiten hervorgehobenen experimentellen Ergebnis, dass gleiche Äquivalente von Ionen und undissoziierten Verbindungen die Binnendrucke der Lösungsmittel um gleiche Beträge erhöhen.

Wir kommen also zu dem Ergebnis, dass durch die Auflösung der Elektrolyte die Binnenkräfte der Lösungsmittel erhöht werden. Eine Vergrösserung der Binnenkräfte hat aber nach der von mir entwickelten Theorie eine Erhöhung der Lösungskräfte zur Folge, und wir gelangen somit zu einer zwanglosen Erklärung der grundlegenden Erfahrungstatsache, dass die mit zunehmender Konzentration eintretende Vergrösserung der Lösungskräfte in erster Linie von den Wertigkeiten der Ionen abhängt[1]).

Wir werden freilich zugleich erwarten, dass die Lösungsmittel nicht nur durch die elektrostatischen Komponenten der Lösungsaffinitäten beeinflusst werden, sondern dass hierbei auch die Grösse der Lösungsaffinitäten selbst eine Rolle spielt. Da aber durch die Lösungsaffinitäten nur die mit den Atomen, welche in den Lösungsionenzustand übergehen, direkt reagierenden Lösungsmittelmoleküle — freilich in einer von der Grösse der Lösungskräfte abhängigen, und damit für die einzelnen Ionen sehr verschiedenen Weise — beeinflusst werden, so wird sich dieser Einfluss für die Gesamtheit der Lösungsmittelmoleküle erst in zweiter Linie bemerkbar machen. Er wird eine ähnliche Rolle spielen, wie etwa die Grösse der Ionen in der Theorie der interionischen Kräfte.

Die hier gegebene Erklärung der Abweichungen vom Verdünnungsgesetz führt diese auf Änderungen der Lösungskräfte zurück, und schlägt hiermit die Brücke zu dem Problem der Lösungskräfte selbst. Ich glaube, dass hierin ein Vorteil gegenüber der Theorie der interionischen Kräfte liegt, welche zu der Erklärung dieser Abwei-

[1]) Im Zusammenhang hiermit möchte ich mitteilen, dass Verteilungsmessungen undissoziierter Verbindungen, und zwar von Essigsäure, Blausäure und Flusssäure ebenfalls eine Vergrösserung der Verteilungszahlen mit zunehmender Konzentration ergeben haben, und zwar auch schon im Gebiet der verdünnten Lösungen. Die Veröffentlichung dieser Ergebnisse erfolgt demnächst in dieser Zeitschrift.

chungen einen besonderen Effekt annehmen muss, der zu der Frage der Ursache der Löslichkeiten selbst in keiner Beziehung steht.

Was die Schwierigkeit anbetrifft, welche bei der Theorie der interionischen Kräfte darin liegt, dass sich die entgegengesetzt geladenen Ionen zwar gegenseitig anziehen, dass aber diese Anziehung nicht zu einer Vereinigung der Ionen führt, so fällt diese bei der von mir vertretenen Erklärung fort. Die elektrolytischen Ionen erhalten nach meiner Auffassung ihre Ladungen erst unter dem Einfluss der Lösungskräfte, wobei ihre „Wirkungen" im Vergleich zu den „Wirkungen" der zugehörigen Gasatome im Verhältnis der Verteilungszahlen Gasatom → Lösungsion so weit erniedrigt werden, dass zwischen den Lösungsionen nur noch die bekannten, unter Umständen äusserst geringen Affinitäten übrigbleiben, und wobei die „Wirkungen" der Ionen noch weiter erniedrigt werden, wenn durch die Auflösung der Elektrolyte die Lösungskräfte eine Vergrösserung erfahren.

Auf der anderen Seite aber muss hervorgehoben werden, dass die von mir vorgeschlagene Theorie der Lösungskräfte nach der rechnerischen Seite noch der Durcharbeitung entbehrt, und dass es sich hier vorläufig nur um den Entwurf einer Theorie handelt, der sich bemüht, den verschiedensten Seiten des Lösungsproblems von einheitlichen Gesichtspunkten aus Rechnung zu tragen. Es fehlt zudem an hinreichend genauen experimentellen Untersuchungen über die Veränderungen des Zustands der Elektrolyte mit einer Erhöhung der Binnenkräfte. Da nach G. Tammann eine Vergrösserung des äusseren Druckes einer entsprechenden Vergrösserung des Binnendruckes gleichwertig ist, so würden Untersuchungen in Lösungen unter Druck derartige Daten liefern können. Ebenso würde man aus Untersuchungen über die Zustandsänderungen der Elektrolyte mit der Temperatur schliessen können, wie weit die eintretende Veränderung auf Änderungen der Binnenkräfte zurückzuführen ist. Leider sind alle bisher nach dieser Richtung vorliegenden Untersuchungen, wenigstens soweit sie mir bekannt sind, zu ungenau, um aus ihnen exakte Schlüsse über den Einfluss der veränderten Binnenkräfte ziehen zu können. Andererseits aber lässt sich auf einem völlig unabhängigen Wege zeigen, dass die nach meiner Erklärung zu erwartenden Abweichungen vom Verdünnungsgesetz durchaus von der Grössenordnung sind, wie wir sie erwarten müssten, wenn diese Abweichungen ihre Ursache einzig und allein in der besprochenen, als Elektrostriktion bekannten Beeinflussung der Lösungsmittel haben würden.

Die bei der Auflösung der Elektrolyte eintretenden physikalischen Veränderungen der Lösungsmittel und ihre Rückwirkung auf die Lösungskräfte.

Ich habe schon in einer früheren Arbeit (II, S. 261) darauf hingewiesen, dass G. TAMMANN[1]) eingehend nachgewiesen hat[2]), dass sich das Lösungsmittel in der Lösung eines Elektrolyten so verhält, wie das reine Lösungsmittel bei einer tieferen Temperatur oder bei einem erhöhten äusseren Druck. Wenn wir diesen Schluss als zwingend ansehen, und ich glaube, dass hiergegen irgendwelche Bedenken nicht zu erheben sind, so müssen wir annehmen, dass das Lösungsmittel in der Lösung eines Elektrolyten ein Lösungsvermögen besitzt, wie das reine Lösungsmittel bei einer entsprechend tieferen Temperatur. Da nun ganz allgemein das Lösungsvermögen der Lösungsmittel mit sinkender Temperatur abnimmt oder, was dasselbe bedeutet, da die Verteilungszahlen mit abnehmender Temperatur anwachsen, so folgt hieraus, dass die bei der Auflösung der Elektrolyte eintretenden Veränderungen der Lösungsmittel mit einer Erhöhung ihres Lösungsvermögens verbunden sind. Nun sind allerdings die vorliegenden Beobachtungen nicht mit der Genauigkeit durchgeführt und vielleicht sind sie — zumal sich eine Reihe von Einflüssen übereinander lagern — auf diesem Wege überhaupt nicht mit einer solchen Genauigkeit durchzuführen, dass auf dieser Grundlage eine quantitative Berechnung der Veränderung des Lösungsvermögens möglich wäre. Andererseits aber lässt sich zeigen, dass die durch die Auflösung der Elektrolyte bewirkten Veränderungen der Lösungsmittel von einer Grösse sind, dass sie ausreichen, um die bekannten Abweichungen vom Verdünnungsgesetz bewirken zu können. Ich möchte dies an folgendem Beispiel erörtern:

Nach den TAMMANNschen Angaben hat eine normale *HCl*-Lösung in Wasser Binnenkräfte, welche um etwa 300 Atm.[3]) grösser sind, als die des reinen Wassers bei der gleichen Temperatur. Andererseits hat TAMMANN festgestellt, dass sich Wasser unter einem äusseren Druck von 200 Atm., den man einer Vermehrung des Binnendruckes um den

[1]) G. TAMMANN, Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. Leopold Voss, 1927. [2]) Siehe auch G. TAMMANN, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **174**, 244. 1928. [3]) Es sei darauf hingewiesen, dass die eintretende Veränderung der Binnenkräfte in normalen Lösungen starker Elektrolyte in der Regel 600 Atm. beträgt. Eine Erklärung des geringeren Betrages bei *HCl*-Lösungen ist noch nicht gegeben.

gleichen Betrag gleichsetzen kann, ebenso verhält wie Wasser, welches um 4° abgekühlt ist. In einer an HCl normalen wässerigen Lösung sollte sich hiernach das reine Lösungsmittel verhalten wie Wasser bei einer um etwa 6° tieferen Temperatur. Wir wissen nun weiter, dass das Lösungsvermögen des Wassers gegenüber HCl mit sinkender Temperatur stark zunimmt, und zwar um etwa das Doppelte bei einer Erniedrigung um 5° [1]).

Eine an Salzsäure normale Lösung sollte also ein Lösungsvermögen haben, das dem Lösungsvermögen des reinen Wassers bei einer um etwa 6° tieferen Temperatur entspricht. Derartige, durch die Auflösung der Elektrolyte bewirkte Veränderungen des Lösungsmittels sind aber ausreichend, um die vorhandenen Abweichungen vom Verdünnungsgesetz zu erklären, was an einem Beispiel näher ausgeführt sei. Wir betrachten das Dissoziationsgleichgewicht der Salzsäure in Gas- und Flüssigkeitsphase gemäss den Gleichungen:

$$c(H_2) \cdot c(Cl_2) = k c(HCl)^2, \tag{9}$$

$$c'(\overset{+}{H}) \cdot c'(\overset{-}{Cl}) = k' c'(HCl). \tag{10}$$

Die Anwendung des Verteilungssatzes liefert, wie ich in II, S. 256 ausgeführt habe, die Gleichung

$$P^2_{(H_2)} \cdot P^2_{(Cl_2)} = \frac{k}{k'^2} L^2_{(HCl)}. \tag{11}$$

Hierin sind $P_{(H_2)}$ und $P_{(Cl_2)}$ die elektrolytischen Verteilungszahlen für den Übergang der Gasmoleküle von Wasserstoff und Chlor in je zwei ihrer Lösungsionen, und $L_{(HCl)}$ ist die Verteilungszahl der undissoziierten Salzsäure. In der Gasphase gilt das Verdünnungsgesetz, d. h. die Dissoziationskonstante k ist von der Konzentration unabhängig. Wenn nun der HENRY-Satz gültig wäre, d. h., wenn die Verteilungszahlen $P_{(H_2)}$, $P_{(Cl_2)}$ und $L_{(HCl)}$ von der Konzentration unabhängig wären, so müsste auch in der flüssigen Phase das Verdünnungsgesetz gelten, d. h. es müsste k' unabhängig von der Konzentration sein. Da wir nun wissen, dass k' sich mit der Konzentration ändert, können wir aus dieser Konzentrationsabhängigkeit berechnen, wie sich die Verteilungszahlen mit der Konzentration ändern. E. SCHREINER [2]) gibt in seiner Arbeit über die Dissoziation der Salz-

[1]) BATES und KIRSCHMANN haben die Partialdrucke über wässeriger Salzsäure sowohl bei 25° wie bei 30° gemessen (J. Amer. Chem. Soc. **41**, 1994. 1919).

[2]) E. SCHREINER, Der Dissoziationszustand von Säuren in Alkoholen (Z. physikal. Chem. **111**, 419. 1924).

säure in Äthanol die als Tabelle 1 abgedruckte Zusammenstellung. Die ersten fünf Spalten entsprechen den von SCHREINER gegebenen Daten. Die erste Spalte enthält die Normalität der Salzsäure, die zweite den Dissoziationsgrad, die dritte die Konzentration der Ionen, die vierte die Konzentration der undissoziierten Salzsäure und die fünfte den aus diesen Werten berechneten Logarithmus der Dissoziationskonstanten.

Für die Dissoziationskonstante der Salzsäure in der Gasphase berechnet sich $\log k = -33{\cdot}38$. Die Verteilungszahl des undissoziierten *HCl* gegen Äthanol lässt sich aus vorhandenen Messungen berechnen. W. B. JONES, A. LAPWORTH und H. M. LINGFORD haben die Partialdrucke von *HCl* über 0·275 norm. Lösung in Äthanol zu 0·11 mm *Hg* bestimmt[1]). Der Dissoziationsgrad dieser Lösung lässt sich aus den vorstehenden Messungen von E. SCHREINER zu 0·705 extrapolieren. Aus diesen Daten berechnet sich die Verteilungszahl der undissoziierten *HCl* gegenüber ihrer Lösung in Äthanol zu $1{\cdot}37 \cdot 10^4$. Wir nehmen an, dass diese Verteilungszahl von der Konzentration unabhängig ist[2]). Setzen wir diese Werte und die von

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6
Normalität der Salzsäure	α	$c'(\overset{+}{H})$	$c'(HCl)$	$-\log k'$	$\log (P''_{H_2} \cdot P_{Cl_2})$
0·2	0·726	0·1452	0·0542	0·410	20·417
0·1	0·772	0·0772	0·0228	0·582	20·245
0·05	0·818	0·0409	0·0091	0·735	20·092
0·025	0·868	0·0217	0·0033	0·847	19·980
0·01	0·935	0·00935	0·00075	0·933	19·894

SCHREINER gefundenen Werte für k' in die Gleichung (11) ein, so berechnen sich für die Produkte der elektrolytischen Verteilungszahlen die in Spalte 6 angegebenen Werte. Unter der Annahme, dass die Verteilungszahl der undissoziierten Salzsäure konstant ist, ist es gemäss Gleichung (11) selbstverständlich, dass die gesamten bei k' beobachteten Änderungen gleich der Veränderung des Produkts der elektrolytischen Verteilungszahlen sind, denn wie wir in der Einleitung ausgeführt, haben die Abweichungen vom Verdünnungsgesetz ihre

[1]) W. B. JONES, A. LAPWORTH und H. M. LINGFORD, J. Chem. Soc. London 10, 252. 1913. [2]) Wir werden in einer späteren Arbeit erörtern, wie weit diese Annahme berechtigt ist.

Ursache in den durch die Auflösung der Elektrolyte bewirkten Veränderungen der Lösungskräfte. Der Logarithmus des Produkts der Verteilungszahlen steigt nun in dem Bereich von 0·01 norm. bis zu 0·2 norm. um 0·523 an, so dass also das Produkt selbst in diesem Konzentrationsbereich um das 3·4fache anwächst. Die einzelnen Verteilungszahlen würden sich also in diesem Konzentrationsbereich um etwa das 1·8fache ändern. Dies ist aber ein Betrag, wie wir ihn auch erwarten müssten, wenn die eintretenden Veränderungen ihre Ursache allein in der durch die Auflösung der Elektrolyte bewirkten Veränderung des Lösungsmittels haben würden. Nun beziehen sich die vorhin angegebenen Werte über die Veränderung des Binnendruckes durch Salzsäure zwar nicht auf alkoholische, sondern auf wässerige Lösungen, aber wir können nach den von TAMMANN in seinem genannten Buch zusammengestellten Messungen annehmen, dass die Verhältnisse in beiden Lösungsmitteln ähnlich liegen.

Bei Durchrechnung dieses Beispiels war es mir überdies nicht darum zu tun, genaue quantitative Feststellungen zu treffen, sondern ich wollte nur zeigen, dass die Veränderungen, welche das Lösungsmittel bei der Auflösung der Elektrolyte erfährt, völlig ausreichen, um die Abweichungen vom Verdünnungsgesetz zu erklären[1]). Wir haben bisher nur die Veränderungen der Verteilungszahlen mit der Konzentration betrachtet. Um nun den Anschluss an die Theorie der Aktivitätskoeffizienten zu gewinnen, ist es zweckmässig, wie wir es schon in Gleichung (8) getan haben, die Verteilungszahlen bei unendlicher Verdünnung mit P_0 zu bezeichnen, und diesem einen Koeffizienten hinzuzufügen, welcher der Veränderung dieser Verteilungszahlen mit der Konzentration Rechnung trägt. Wir erhalten alsdann die Gleichung

$$c'(\overset{+}{B}) \cdot c'(\overset{-}{S}) = c(B) \cdot c(S) \cdot [P_{0B} f c(B)] \cdot P_{0S} f c(S)]. \qquad (12)$$

Diese Gleichung besagt in Worten, dass das Lösungsionenprodukt im Gebiet der verdünnten Lösungen schneller anwächst, als das Dissoziationsprodukt in der Gasphase. Die hier eingeführten Koeffizienten sind gleich den reziproken Werten der zuerst von N. BJERRUM[2]) so

[1]) Bei einem kritischen Vergleich der Veränderungen, welche die Lösungsmittel durch die Auflösung der Elektrolyte und durch Veränderungen der Temperatur erleiden, müsste man noch berücksichtigen, dass im ersteren Falle die Lösungsmittelmoleküle eine gewisse Ordnung erfahren, während der letztere Einfluss ein völlig ungeordneter ist. [2]) N. BJERRUM, Proc. 7. intern. Congr. Appl. Chem. London 1909, Sect. X. Siehe auch Z. Elektrochem. 24, 321. 1918.

erfolgreich eingeführten Aktivitätskoeffizienten. Denn diese Koeffizienten sind nach meiner Theorie der Lösungskräfte dadurch bedingt, dass sich die Lösungskräfte bei der Auflösung der Elektrolyte ändern.

Die Abweichungen vom Verdünnungsgesetz bei mässig verdünnten und konzentrierten Lösungen.

Die bisher behandelten Beeinflussungen des Lösungsmittels und die durch sie bewirkten Abweichungen vom Verdünnungsgesetz treten schon in einem Gebiet ein, in dem die Zahl der Lösungsmittelmoleküle noch gross ist gegenüber der Zahl der gebildeten Lösungsionen. Wenn dies nicht mehr der Fall ist, müssen noch andere Abweichungen vom Verdünnungsgesetz auftreten. Sobald den in den Ionenzustand übergehenden Gasatomen unbeeinflusste Lösungsmittelmoleküle nicht mehr in überwiegender, sondern nur noch in vergleichbarer Zahl zur Verfügung stehen, können sich die Lösungsaffinitäten nicht mehr in dem geschilderten Sinne betätigen. Alsdann aber müssen sich die elektrolytischen Lösungskräfte mit der Konzentration in sehr erheblichem Betrage ändern, und zwar müssen sie abnehmen, da die Lösungsaffinitäten ja sozusagen mit weiter anwachsenden Konzentrationen aufgebraucht werden.

Bei noch grösseren Konzentrationen würden sich dann auch Effekte bemerkbar machen, die von Wechselwirkungen der gelösten Stoffe untereinander herrühren. Eine eingehende Behandlung aller dieser Fragen setzt natürlich voraus, dass man zunächst das Problem der Lösungskräfte in verdünnten Lösungen näher behandeln kann. Ich bin auf dieses Gebiet auch nur deshalb eingegangen, um zu zeigen, dass man von dem Standpunkt der Lösungskräfte das ganze Gebiet der Lösungen von den verdünnten bis zu den konzentrierten, von einheitlichen Gesichtspunkten aus behandeln kann.

Die Absorptionsspektren starker und schwacher Elektrolyte und ihre einheitliche Deutung.

Der prinzipielle Unterschied zwischen der elektrostatischen Theorie der elektrolytischen Dissoziation und der von mir angebahnten Theorie der spezifischen Lösungskräfte liegt offenbar in der Auffassung vom Wesen des Lösungsionenzustands. Nach der elektrostatischen Theorie sind die Lösungsionen solvatisierte Gasionen, also Ionen, welche vermöge ihrer Ladungen Flüssigkeitsmoleküle angelagert haben. Nach

meiner Auffassung entstehen die Lösungsionen und zugleich ihr Ladungszustand aus den neutralen Gasatomen durch die Betätigung der spezifisch chemischen Lösungsaffinitäten, wobei die Atome in einen Zustand übergehen, der, wie ich in V ausgeführt habe, sehr ähnlich demjenigen ist, in dem sich diese in heteropolaren Verbindungen befinden. Ich habe in den früheren Arbeiten schon eine Reihe von Gründen angeführt, welche zugunsten der von mir vertretenen Auffassung sprechen, und möchte im folgenden darlegen, dass meine Auffassung auch zu einer einheitlichen Deutung der Absorptionsspektren starker und schwacher Elektrolyte führt.

Um nicht zu weit ausholen zu müssen, verweise ich auf die beiden Vorträge, welche H. v. Halban und G. Scheibe über dieses Gebiet auf der letzten Tagung der Bunsengesellschaft gehalten haben[1]). Hantzsch[2]) und Bjerrum[3]) haben beobachtet, dass für gewisse starke Elektrolyte der molekulare Extinktionskoeffizient in einem Konzentrationsbereich konstant ist, in dem sich die molekulare Leitfähigkeit beträchtlich ändert. Im Gegensatz hierzu steht das Verhalten der schwachen Elektrolyte, bei denen sich molekulare Leitfähigkeit und molekularer Extinktionskoeffizient in gleicher Weise ändern. Beispiele sind in der erwähnten Arbeit von H. v. Halban angeführt. Das an den starken Elektrolyten beobachtete Verhalten hat N. Bjerrum als für derartige Elektrolyte charakteristisch angesehen und von ihm auf völlige Dissoziation geschlossen. Wenn nun auch inzwischen festgestellt ist, dass der molekulare Extinktionskoeffizient auch bei starken Elektrolyten nicht völlig konzentrationsunabhängig ist, und wenn auch andererseits nachgewiesen ist, dass auch die starken Elektrolyte nicht völlig dissoziiert sind, so fehlt doch noch eine Erklärung für die Tatsache, welche für Bjerrum den Ausgangspunkt seiner Folgerungen bildete, dass der molekulare Extinktionskoeffizient starker Elektrolyte von ihrem Dissoziationszustand in einem Betrage unabhängig ist, dass dieses Verhalten nur durch die Annahme erklärt werden kann, dass bei den starken Elektrolyten die Ionen im freien Zustand und in ihren undissoziierten Verbindungen gleich absorbieren[4]).

[1]) Z. Elektrochem. **34**, 489, 477. 1928. [2]) A. Hantzsch, Berl. Ber. **41**, 1216, 4328. 1908. Z. physikal. Chem. **72**, 366. 1910. **84**, 330. 1913. [3]) N. Bjerrum, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **63**, 140. 1909. [4]) Die folgenden Ausführungen beziehen sich nur auf die Spektren, welche von den Komponenten der Verbindungen für sich herrühren und nicht auf die eigentlichen Verbindungsspektren.

N. Bjerrum[1]) hat deshalb in Weiterverfolgung seiner ursprünglichen Ansicht die Anschauung entwickelt, dass die Lösungsionen bei starken Elektrolyten im Gegensatz zu denen der schwachen Elektrolyte nicht zu undissoziierten Verbindungen, sondern nur zu assoziierten Ionenpaaren zusammentreten.

Auf Grund der von mir gegebenen Theorie des Lösungsionenzustands glaube ich nun, für das verschiedene optische Verhalten der starken und schwachen Elektrolyte eine einfachere und zudem einheitliche Erklärung geben zu können. Nach meiner Theorie kommt der Lösungsionenzustand dadurch zustande, dass die in Lösung gehenden neutralen Atome mit dem Lösungsmittel in spezifisch chemischer Weise reagieren und hierbei in einen Zustand übergehen, der dem Zustand ähnlich ist, den sie in heteropolaren chemischen Verbindungen annehmen. Hieraus aber folgt, dass sich der Zustand, in dem sich die Lösungsionen befinden, bei ihrem Zusammentreten zu undissoziierten Verbindungen um so weniger ändern wird, je geringer die bei ihrer Vereinigung auftretende Energieänderung ist. Diese Energieänderung aber wird durch die Dissoziationskonstante gemessen. Es folgt also, dass der Zustand der Lösungsionen beim Übergang in undissoziierte Verbindungen nur wenig geändert wird, wenn die Dissoziationskonstanten der sich bildenden Verbindungen angenähert gleich Eins sind, dass aber um so grössere Änderungen eintreten, je mehr die Dissoziationskonstanten der sich bildenden undissoziierten Verbindungen von Eins verschieden sind. Wenn wir nun noch die wohl an sich nicht unwahrscheinliche Annahme machen, dass die bei der Bildung der undissoziierten Verbindungen eintretenden Änderungen der Absorptionsspektren ihre Ursache in den bei diesem Vorgang auftretenden Energieänderungen haben und mit der Grösse dieser Änderungen symbat gehen, so gelangen wir, ohne dass wir wie Bjerrum besondere Annahmen machen müssen, zu einer zwanglosen und einheitlichen Erklärung für das optische Verhalten der starken und schwachen Elektrolyte, welche überdies den grundsätzlichen Überlegungen dieses Forschers in jeder Weise gerecht wird.

In dieser Schlussfolgerung ist allerdings noch die noch nicht näher geprüfte Voraussetzung enthalten, dass bei der Veränderung der Absorptionsspektren der Ionen nur die durch die Dissoziationskonstante gemessene Intensität ihrer Bindung eine Rolle spielt, und dass spezi-

[1]) N. Bjerrum, Danske Vid. Selsk. Mat. Fis. Medd. 7, Nr. 9, 3. 1926. Siehe auch die erwähnte Arbeit von H. v. Halban.

fische Einflüsse der Art der Bindung an das entgegengesetzt geladene Ion nicht oder wenigstens nicht merklich vorhanden sind. Wenn diese Voraussetzung zuträfe, so würde man aus der Verschiebung des Spektrums, z. B. eines Anions, bei seiner Bindung an verschiedene Kationen auf die Grösse der Dissoziationskonstanten der sich bildenden Verbindungen schliessen können. Einige der bisher vorliegenden Beobachtungen sprechen für eine zum mindesten teilweise Berechtigung einer solchen Schlussfolgerung.

H. v. HALBAN hat gefunden, dass bei der Bindung des Nitrations an Alkaliionen eine Verschiebung der Absorptionsspektren in der Reihenfolge *Cs*, *Rb*, *K*, *Na*, NH_4, *Li*, *H* erfolgt[1]). Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Änderung der Dissoziationskonstanten der Nitrate dieser Elemente in gleichem Sinne liegt. Bei allen diesen Salzen handelt es sich um starke Elektrolyte mit grossen Dissoziationskonstanten und demgemäss um geringe Verschiebungen. G. SCHEIBE[2]) hat in Methanol die Spektren des stark dissoziierten Natriumjodids und des schwach dissoziierten Cadmiumjodids untersucht und zwischen beiden Spektren ganz erhebliche Verschiebungen gefunden. Bei der Pikrinsäure, welche zu den mittelstarken Säuren gehört, findet nach H. v. HALBAN und L. EBERT[3]) bei der Bildung ihrer stark dissoziierten Salze ebenfalls eine erhebliche Verschiebung des Absorptionsspektrums statt.

Dass die Spektren der ganz schwach dissoziierten Säuren und Basen, von denen ihrer Neutralsalze weitgehend verschieden sind, wurde schon eingangs erörtert. Es ist nur die Frage, wie weit hier individuelle Beeinflussungen eine Rolle spielen.

Wenn übrigens bei der Änderung dieser Ionenabsorptionsspektren spezifische Einflüsse gar nicht vorhanden wären, würde man auch Schlüsse über die Veränderungen der Spektren des gleichen Ions in verschiedenen Lösungsmitteln ziehen können. Die Lösungsionen stellen nach meiner Anschauung eine Art von Verbindungen mit einem der beiden Bestandteile der Lösungsmittel dar, wobei die Intensität dieser Bindungen durch die Verteilungszahlen gemessen wird. Die beim Übergang in andere Lösungsmittel eintretenden Verschiebungen sollten also der Grösse der elektrolytischen Verteilungszahlen des gegebenen Ions gegenüber den verschiedenen Lösungsmitteln symbat sein. G. SCHEIBE hat nun die Spektren des Jodions in Wasser,

[1]) H. v. HALBAN und I. EISENBRAND, Z. physikal. Chem. **132**, 405. 1928. [2]) G. SCHEIBE, Z. Elektrochem. **34**, 497. 1928. [3]) H. v. HALBAN und L. EBERT, Z. physikal. Chem. **112**, 359. 1924.

Methanol, Äthanol und Propanol gemessen. Die Verschiebungen erfolgen in der angegebenen Reihenfolge in demselben Sinne, wie sich auch die elektrolytischen Verteilungszahlen des Jods gegen diese Lösungsmittel ändern. Man wird jedoch weitere Messungen abwarten müssen, um zu sehen, ob und wie weit diesen weitergehenden Schlüssen Berechtigung zukommt.

In gleicher Weise, wie vorstehend für die Abweichungen vom Verdünnungsgesetz und für die Lichtabsorption der Elektrolyte[1]) ausgeführt, bietet die Theorie der elektrolytischen Lösungskräfte neue Gesichtspunkte für die Behandlung der Fragen der elektrolytischen Leitfähigkeit, der Grösse der Lösungsionen und vor allem für die Ausbildung der Potentialdifferenzen an Phasengrenzflächen und der Ladungen der Kolloide. Bezüglich der Behandlung der beiden letzten Probleme brauche ich nur darauf hinzuweisen, dass es nach meiner Theorie keinen Sinn mehr hat, von einer Adsorption von Lösungsionen zu reden, da ja die Lösungsionen erst durch die spezifischen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel entstehen, wobei diese Wechselwirkungen von dem Zustand des Lösungsmittels abhängig sind, und also an Phasengrenzen starken Änderungen unterliegen.

Abschliessende Bemerkungen.

Zum Schluss dieses VI. Teils meiner „Beiträge zur Kenntnis der elektrolytischen Lösungskräfte und des elektrolytischen Ionenzustands" sei es mir gestattet, rückblickend die neuere elektrostatische Theorie der elektrolytischen Dissoziation mit der von mir angebahnten Theorie der elektrolytischen Lösungskräfte zu vergleichen. Ich kann hier zunächst hervorheben, dass beide Theorien in ihren praktischen Folgerungen, welche in der Einführung der Aktivitätskoeffizienten durch N. Bjerrum gipfeln, zu den gleichen Ergebnissen führen. Die gesamten, in den letzten Jahren zur Stütze der neueren elektrostatischen Theorie der elektrolytischen Dissoziation ausgeführten Experimentaluntersuchungen sind in gleicher Weise eine Stütze der von mir aufgestellten Theorie. In der Art und Weise freilich, wie die experimentellen Ergebnisse gedeutet werden, besteht zwischen beiden Auffassungen der in dieser Arbeit dargelegte grundlegende Unterschied. Meine Einwände gegen die von der elektrostatischen Theorie gegebenen Deutungen richten sich hierbei nicht gegen die wohl allgemein als vorbildlich anerkannte rechnerische Behandlung dieses Problems,

[1]) Bezüglich der Molekularrefraktion gelten die gleichen Überlegungen.

sondern gegen die den rechnerischen Ansätzen zugrunde liegenden Annahmen. Diese Annahmen sind im wesentlichen die folgenden:

1. Die elektrolytischen Ionen sind Gasionen, welche vermöge ihrer Ladungen Lösungsmittelmoleküle angelagert haben.

2. Die Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel sind im Gebiet der verdünnten Lösungen unabhängig von der Konzentration der Elektrolyte. Hierzu kommen noch Annahmen über den Einfluss der Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel, die aber, wenn auch in anderer Form, in der von mir aufgestellten Theorie wiederkehren, da zwischen den Binnenkräften der Lösungsmittel und den Dipolmomenten der Lösungsmittelmoleküle enge Beziehungen wahrscheinlich sind.

Die beiden ersten Annahmen wurden allgemein als selbstverständlich empfunden und konnten bis vor kurzem in der Tat als eine so sicher fundierte Grundlage gelten, dass es sehr wohl berechtigt war, auf ihnen weitgehende Theorien aufzubauen. Nach meinen neueren Arbeiten aber dürften diese beiden Annahmen nicht mehr haltbar sein. Die Rechnungen müssen daher auf neuer Grundlage durchgeführt werden, für die ich in meinen Arbeiten die ersten Ansätze entwickelt habe. Ich hoffe, dass die theoretischen Physiker, welche die elektrostatische Theorie der elektrolytischen Dissoziation so wesentlich gefördert haben, auch der neuen Problemstellung ihre Aufmerksamkeit widmen werden.

Zur Erläuterung des Gedankengangs meiner Arbeiten möchte ich noch folgendes anführen. Die bisherigen Arbeiten über das Problem der elektrolytischen Dissoziation tragen den spezifischen Einflüssen der einzelnen Lösungsmittel, sofern sie nicht durch ihre Dielektrizitätskonstanten erfasst werden, keine Rechnung. Sie beschränken sich vielmehr im wesentlichen auf eine möglichst genaue Erfassung der bei einer gegebenen Temperatur auftretenden Abweichungen vom Verdünnungsgesetz. Im Gegensatz hierzu habe ich das Problem von allgemeineren Gesichtspunkten anzupacken versucht, wobei ich zunächst bewusst auf die exakte Behandlung von Einzelfragen verzichtet und statt dessen einen Überblick über alle mit dem Problem der elektrolytischen Dissoziation zusammenhängenden Fragen zu gewinnen versucht habe. Ich habe zunächst im Anschluss an die von Nernst eingeführten elektrolytischen Lösungstensionen den Begriff der elektrolytischen Verteilungszahlen und der mit ihnen zusammenhängenden elektrolytischen Lösungskräfte definiert und mir die Frage vorgelegt, von welchen Faktoren diese Lösungskräfte abhängen. Es

zeigte sich hierbei, dass es unmöglich ist, diese Kräfte auf elektrostatischer Grundlage zu deuten, sondern dass hierbei spezifische Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel eine Rolle spielen mussten, als welche nur die Affinitäten der ionenbildenden Stoffe zu den binären Zerfallteilen des Lösungsmittels in Frage kommen konnten.

Die Lösungskräfte mussten weiter von dem Zustand des Lösungsmittels, und zwar von der Grösse ihrer Binnenkräfte abhängig sein, wobei in diese Abhängigkeit auch der Einfluss der Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel eingeht, da die Binnenkräfte Funktionen des Dipolmoments der Lösungsmittelmoleküle sind. Die Weiterverfolgung dieses Gedankengangs führte zu dem Schluss, dass die Lösungsionen unmöglich solvatisierte Gasionen sein konnten, sondern dass der Lösungsionenzustand durch spezifische Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel zustande kommen musste, wie ich es in der vorhergehenden Arbeit ausgeführt habe. Eine weitere Folgerung war, dass zwischen der elektrolytischen Dissoziation in der Flüssigkeitsphase und der neutralen Dissoziation in der Gasphase die von mir aufgestellten und an einer grossen Anzahl von Beispielen nachgeprüften einfachen Beziehungen bestehen mussten, und dass ferner die elektrolytische Dissoziation mit zunehmender Temperatur, d. h. mit abnehmenden Binnenkräften, kontinuierlich in die neutrale Dissoziation in der Gasphase übergehen muss. Auch hier konnte ich an der Durchrechnung von Beispielen zeigen, dass sich die Elektrolyte tatsächlich in dieser Weise verhalten, und dass die elektrolytischen Lösungskräfte von der Grössenordnung der spezifischen chemischen Affinitäten sind, in denen sie nach meiner Theorie ihre Ursache haben. Ich konnte ferner Schlüsse über die Eigendissoziation der Lösungsmittel und geschmolzenen Salze ziehen, die ebenfalls in der Erfahrung eine Stütze haben.

In der vorliegenden Arbeit habe ich dann noch ausgeführt, dass der Zustand der Lösungsmittel durch die Auflösung der Elektrolyte in der Weise beeinflusst wird, dass die Binnenkräfte zunehmen. Nach meiner Theorie müssen daher auch die Lösungskräfte von der Konzentration der gelösten Stoffe abhängig sein, woraus sich notwendig eine Ungültigkeit des Verdünnungsgesetzes ergibt. In der zum Schluss noch gegebenen Erklärung der Absorptionsspektren starker und schwacher Elektrolyte glaube ich eine gute Stütze meiner Auffassung des elektrolytischen Ionenzustands sehen zu können.

Ich glaube, dass hiermit eine wesentliche Vorarbeit für die Aufstellung einer allgemeinen Theorie der elektrolytischen Dissoziation

gegeben ist, und dass man nunmehr mit der quantitativen Ausgestaltung der Einzelfragen beginnen kann. Nach der experimentellen Seite fehlt es hierbei einerseits an genauen Messungen bei verschiedenen Lösungsmitteln und andererseits an Messungen in dem gleichen Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen. Hier wird noch manche Arbeit zu leisten sein. Noch ungünstiger steht es mit der rechnerischen Behandlung, für die ja nur die ersten prinzipiellen Ansätze vorliegen. Aber hier darf ich andererseits wohl daran erinnern, dass das Problem der Lösungskräfte, d. h. der Frage, warum sich die einzelnen Stoffe lösen, überhaupt noch keine erfolgreiche Behandlung erfahren hat.

Zusammenfassung.

1. Die Theorien der interionischen Kräfte und der Lösungskräfte führen trotz verschiedener Annahmen zu dem gleichen Ergebnis, dass die Lösungskräfte im Gebiet verdünnter Lösungen mit zunehmender Konzentration anwachsen, und dass darum Abweichungen vom Verdünnungsgesetz auftreten müssen. Die auf diesem Gebiet vorliegenden zahlreichen Experimentaluntersuchungen stützen in gleicher Weise beide Theorien.

2. Gegen die der Theorie der interionischen Kräfte zugrunde liegenden Annahmen, dass die Lösungsionen solvatisierte Gasionen sind, und dass die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem von der Konzentration unabhängig sind, werden Einwände erhoben.

3. Es wird, wenn auch zunächst ohne die Durchführung genauer Berechnungen, dargelegt, dass man auf Grund anderer und durch die Erfahrung besser gestützter Annahmen, wie sie in der von mir angebahnten Theorie der Lösungskräfte gemacht werden, zu den gleichen Ergebnissen über die Abweichungen vom Verdünnungsgesetz gelangt. Hierbei gewinnt man zugleich Anschluss an das allgemeine Problem der Lösungskräfte, das von der Theorie der interionischen Kräfte völlig unberücksichtigt gelassen wird.

4. Es wird gezeigt, dass die von mir entwickelte Auffassung vom Wesen des Lösungsionenzustands eine ungezwungene und einheitliche Deutung der Absorptionsspektren starker und schwacher Elektrolyte ermöglicht.

Zum Schluss wird eine Übersicht über den in den bisher vorliegenden sechs Arbeiten verfolgten Gedankengang gegeben.

Greifswald, Chem. Institut, Abt. f. physikal. Chem.
16. März 1929.

Über den Einfluss photographischer Reaktionen auf den Weigert-Effekt in Photochlorid[1]).

Von

H. Zocher und K. Coper.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.)

(Eingegangen am 16. 3. 29.)

In vorstehend genannter Abhandlung hatten wir eine Anzahl von Versuchen beschrieben über die Beeinflussbarkeit des im polarisierten Lichte entstandenen anisotropen Silbers durch Befeuchten, Fixieren, Verstärken und Abschwächen, sowie über die Anisotropie der Pseudomorphosen von Gold, Platin und anderen nach diesem Silber. Leider war es uns entgangen, dass F. WEIGERT selbst einige Versuche in dieser Richtung unternommen und Messungen darüber veröffentlicht hatte[2]). WEIGERT hat den Einfluss des Befeuchtens, Auswaschens und Fixierens auf den Dichroismus in bindemittelhaltigen Schichten gemessen. Unsere Versuche bestanden in der Vorzeichenbestimmung von Dichroismus und Doppelbrechung in bindemittelhaltigen und bindemittelfreien Schichten. Auch der Dichroismus goldgetonter Präparate war F. WEIGERT bekannt und von ihm gelegentlich in Vorträgen demonstriert und schliesslich auch publiziert worden[3]).

Nach der von WEIGERT vertretenen Ansicht sind allerdings die von uns untersuchten Objekte wesentlich anderer Natur als die seinen. Nach seiner Meinung erhält man seinen Effekt nur rein bei Roterregung angelaufener ausgewaschener Schichten. Wir haben dagegen meist mit Weiss belichtet, ja sogar gewöhnlich das Silber erst im polarisierten Licht in der farblosen Schicht entstehen lassen. Unter solchen Bedingungen tritt nach WEIGERT sekundäres anisotropes Silber hinzu von durchaus anderer Natur, wie sein eigentlicher Effekt, den er allein

---

[1]) Notiz zu unserer unter dem gleichen Titel in Band **139**, S. 263 erschienenen Arbeit. [2]) Z. Physik **3**, 437. 1920. Für liebenswürdigen Hinweis darauf sind wir Herrn Prof. WEIGERT zu bestem Danke verpflichtet. [3]) Ber. d. III. Internation. Congress of Photography. London 1928.

untersucht hat. Beim Befeuchten und Fixieren fanden wir an unseren Präparaten qualitativ das gleiche Verhalten, wie es nach WEIGERTS Messungen die seinigen zeigen. Nach chemischer Umwandlung konnte WEIGERT an seinen Präparaten die an unseren zu beobachtenden Anisotropien nicht feststellen. Nur spurenhaften Dichroismus beobachtete er nach der Quecksilbertonung, wenn nicht rein rotes Licht zur Erregung benutzt worden war. Die Klärung der Beziehung unserer Versuche zu den WEIGERTschen werden wir versuchen.

Vorläufige Mitteilung.

Über das Verhalten von entgaster aktivierter Kohle gegen Elektrolyten.

Von

R. Burstein und A. Frumkin.

(Eingegangen am 10. 3. 29.)

Aus den Abhandlungen von Bruns und Frumkin und Burstein und Frumkin, die im vorliegenden Heft dieser Zeitschrift veröffentlicht sind, folgt, dass das Verhalten von aktivierter aschefreier Kohle gegen Elektrolyte durch die Natur der Gasbeladung bedingt wird. Hier sollen die Resultate einiger Versuche kurz wiedergegeben werden, die mit entgaster Kohle im Laufe der letzten Monate angestellt wurden.

Zur Entgasung wurde aschefreie Zuckerkohle in einem Quarzrohr unter ständigem Evakuieren (10^{-5} bis 10^{-6} mm *Hg*) auf 1000° erhitzt, und dann im Vakuum mit einer Elektrolytlösung, die vorher durch Kochen entgast war, in Berührung gebracht. Es ergab sich hierbei, dass eine solche Kohle keine hydrolytische Adsorption aufweist und folglich eine elektrische Doppelschicht enthält. Wenn aber nachher die Kohle mit Luft in Berührung kommt, so ladet sie sich sofort positiv und beginnt Säure zu adsorbieren. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Adsorbierte Menge *HCl* in Millimolen		Adsorbierte Menge *NaOH*	
Im Vakuum	Nach der Berührung der Kohle mit Luft	Im Vakuum	Nach der Berührung der Kohle mit Luft
0	0·140	0	0
0	0·140	0	0

In der Tabelle sind die Mengen *HCl* und *NaOH* angegeben, die von 1 g Kohle aus 14 cm³ 0·01 norm. Lösung adsorbiert wurden.

Diese Versuche können als eine endgültige Bestätigung der Theorie der Adsorption von Elektrolyten durch aktive Kohle betrachtet werden, welche von FRUMKIN gegeben wurde[1]).

[1]) A. FRUMKIN und A. DONDE, Berl. Ber. **60**, 1186. B. BRUNS und A. FRUMKIN, Z. physikal. Chem. **141**, 141. 1929. R. BURSTEIN und A. FRUMKIN, Z. physikal. Chem. **141**, 158. 1929.

Moskau, KARPOW-Institut für Chemie.

Vorläufige Mitteilung.

Fluor-Chlor, ein explosives Gasgemisch.

Von

Karl Fredenhagen und Oswald Th. Krefft.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 26. 3. 29.)

Aus dem Befund, dass Chlor in flüssigem Fluorwasserstoff keine Ionen bildet, hat FREDENHAGEN geschlossen, dass zwischen Chlor und Fluor eine erhebliche Affinität bestehen müsse[1]). Inzwischen ist es OTTO RUFF[2]) gelungen, ein Chlorfluorid herzustellen. Nach RUFF erfolgt „die Bildung des Chlorfluorids exotherm, führt jedoch zu einem Gleichgewicht, indem auch bei grossem Fluorüberschuss gewisse Mengen von freiem Chlor vorhanden sind". Beim Bestehen eines solchen Gleichgewichtszustands wäre die Affinität zwischen Fluor und Chlor nicht sehr erheblich. Nach dem inzwischen noch näher festgestellten völlig neutralem Verhalten des Chlors gegen flüssigen Fluorwasserstoff sollte nach der Anschauung von FREDENHAGEN zwischen Chlor und Fluor eine erheblich grössere Affinität etwa ähnlich derjenigen zwischen Wasserstoff und Chlor bestehen. Da uns weiterhin reines Fluor, in dem sich Filtrierpapier, Watte, Tabak usw. sofort entzünden[3]) zur Verfügung stand, während das von RUFF verwandte Fluor nach seinen Angaben einen erheblichen Prozentsatz an Sauerstoff enthielt, so beschlossen wir, den RUFFschen Versuch in etwas abgeänderter Form zu wiederholen. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 dargestellt. Aus dem einen Rohr entströmte das elektrolytisch entwickelte Fluor, aus dem anderen das aus Braunstein und konzentrierter Salzsäure entwickelte Chlor, das durch zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet war. Durch einen Funken konnte ge-

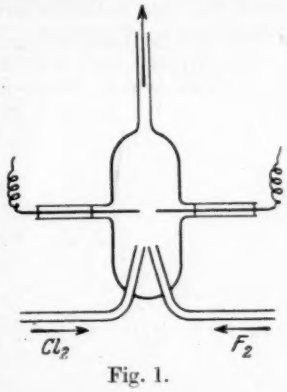

Fig. 1.

[1]) Z. physikal. Chem. **128**, 252. 1927; **140**, 467. 1929. [2]) OTTO RUFF, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **176**, 258. 1928. [3]) Über das Herstellungsverfahren werden wir demnächst auf der Tagung der Bunsengesellschaft berichten.

zündet werden. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Sobald der Funken einsetzte, zeigte sich in dem Beobachtungsrohr eine gelbrötliche, sich durch das Rohr ausbreitende Flamme, wobei je nach dem Mischungsverhältnis eine Verpuffung oder eine lebhafte Detonation erfolgte. Bei einer Wiederholung dieses Versuchs, bei der alle Rohre durch starkes Erhitzen und Durchschicken eines hoch getrockneten Luftstroms getrocknet waren, blieben die Flammenerscheinungen wie die Detonationen aus. Sobald aber etwas Feuchtigkeit in das Reaktionsrohr hineingebracht war, erfolgten die gleichen Erscheinungen, wie bei dem ersten Versuch. Da auch RUFF bei seinen Versuchen gelegentlich lebhafte Explosionen beobachtet hat, ist anzunehmen, dass es sich bei seiner oben mitgeteilten Angabe nicht um Gleichgewichtszustände handelt, sondern dass Fluor und Chlor in der Tat eine ganz erhebliche Affinität zueinander besitzen.

Eine weitere Verfolgung dieser Reaktion und speziell eine Untersuchung der entstehenden Produkte lag nicht in unserer Absicht, da OTTO RUFF diese Fragen weiter bearbeitet.

Greifswald, Chemisches Institut, Abt. f. physikal. Chem.
23. März 1929.

Berichtigung zu unserer Arbeit: „Beiträge zur Kenntnis der Oxydationsvorgänge von Motorbetriebsstoffen".

Von

E. Berl, K. Heise und K. Winnacker.

(Eingegangen am 12. 3. 29.)

Herr Prof. Ch. Moureu, vom Collège de France, Paris, macht uns in dankenswerter Weise aufmerksam, dass er vor Callendar, sowie Bennet und Mardles die „Peroxydtheorie" aufgestellt hat, wonach das Klopfen von bestimmten Brennstoffen im Motor auf die Bildung von peroxydartigen Verbindungen, welche als Detonatoren wirken, zurückzuführen sei. Die ersten diesbezüglichen Veröffentlichungen von Herrn Moureu mit seinen Mitarbeitern stammen bereits aus dem Jahre 1925, während die Mitteilungen von Callendar im Jahre 1927 erfolgt sind. Wir möchten die in unserer Veröffentlichung diesbezüglich nicht richtige Entwicklung der Anschauung hierdurch richtigstellen.

Bücherschau.

Kolloidchemie der Wasserbindung, von MARTIN H. FISCHER. Bd. I. Wasserbindung in Ödemen. 2. erweiterte deutsche Aufl. XVI + 368 Seiten. Theodor Steinkopff, Dresden 1927. Preis brosch. M. 20.—, geb. M. 22.—.

Die vorliegende 2. Aufl. ist die Übersetzung der 3. amerikanischen Aufl., die gegen die 1. deutsche Aufl. gewaltig erweitert ist. Der Grundgedanke, dass für Wasserbindung und -bewegung im Organismus das Wasserbindungsvermögen der Biokolloide und seine Änderung massgebend ist, ist derselbe wie in der 1. deutschen Aufl., aber er ist als den ganzen Organismus umfassend dargestellt und in seinen Details vertieft. Dazu haben neben zahlreichen Einzelheiten einerseits die intensiven Arbeiten über Wasserbindung der Seifen und deren Analogie zur Wasserbindung der Eiweisskörper, die sich hier auswirken, andererseits zahlreiche neue Versuche über Sekretion sowohl im Tierversuch als auch an Modellen beigetragen. Ganz wesentlich vertieft und erweitert sind auch die medizinischen Erfahrungen und Vorstellungen. Bereits in der Darstellung der 1. Aufl. war der Grundgedanke für den physikalischen Chemiker in seiner klassischen Einfachheit und seinen zwingenden Schlussfolgerungen auf die biologischen Vorgänge bestechend. Hält man es überhaupt für möglich, als Grundlage biologischer Prozesse auch scheinbar komplexerer Natur physikalisch-chemische Vorgänge zu finden, dann muss das Wasserbindungsvermögen der Kolloide in vitro auch bei der biologischen Wasserwirtschaft eine massgebende Rolle spielen. Trotzdem fanden diese Vorstellungen FISCHERS manche Kritik von medizinischer Seite, die wohl hauptsächlich vom Ödemproblem herrührte. Stellt man nun, wie es dem Referenten mit Überraschung passierte, fest, dass die 1. Aufl. bereits 1910 erschien, also gerade ein Jahr, nachdem die ersten grundlegenden Bücher über Kolloidchemie erschienen waren, so ist das alles wohl verständlich: noch hatte kaum ein grösserer Kreis von Chemikern die neueren Auffassungen über Kolloide und deren Bedeutung erfasst, da sollten Mediziner und Biologen schon so weittragende Folgerungen aus einer ihnen noch völlig fremden Erscheinungswelt begreifen. Nachdem nun die allgemeine Kenntnis der Kolloide wesentlich verbreitert und das speziellere Problem tiefer ausgearbeitet ist, ist die Bahn für diese Gedanken wohl frei geworden. Aber auch an dieser Stelle darf nicht vergessen werden, dass FISCHER mit seinen Versuchen nicht nur medizinisch-biologische Probleme förderte, sondern rückwirkend auch erhebliches Material kolloidchemischer Natur, vor allem über Quellungsvorgänge und deren Beeinflussung durch Ionen, über Wasserbindung in Seifen usw. beibrachte. Die äussere Form des Buches reiht sich dem Inhalt würdig an. *A. Kuhn.*